Tome 51 N° 11-12 Novembre-Décembre 1954

Revue mensuelle

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE ET DE PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE

SOMMAIRE

IVe Réunion de Chimie Physique (2e partie) Pages

Yvette Carteret. — Préparation de gels de silice de différentes textures 625
W. Heukelom et L. L. van Reijen. — Propriétés diélectriques de quelques liquides polaires adsorbés sur le gel de silice. Séparation des influences géométriques et physiques 632
J. Escard. — Evolution de la surface et de la porosité des argiles montmorillonites au cours de leur activation acide et de leur déshydratation. Influence de la nature des cations échangeables 638
Mme L. Mantin et P. Brauman. — Relation entre l'activité catalytique, le degré d'attaque acide et la nature des cations échangeables dans les montmorillonites activées 648
B. Imelik, M. V. Mathieu, M. Prettre et S. Teichner. — Préparation et propriétés d'alumines amorphes 651
Discussion générale III 663
G.-M. Schwab et Jochen Block. — L'oxydation de l'oxyde de carbone sur des semi-conducteurs 664
R. Derry, W. E. Garner et T. J. Gray. — Variations par adsorption d'oxygène de la semi-conductivité de films minces d'oxyde cuivreux 670
B. C. Alsop et D. A. Dowden. — L'activité et les caractéristiques physiques de certains catalyseurs de déshydrogénation et de déshydratation 678
Jean-Eugène Germain. — Structure électronique et activité catalytique des solides. Quelques conséquences de la théorie de l'adsorption activée sur les catalyseurs semi-conducteurs 691
G. Natta. — Corrélation entre la structure, l'activité catalytique et les constantes des équilibres d'adsorption relatives aux catalyseurs mixtes pour la synthèse du méthanol 702
K. Torkar. — Relation entre l'activité catalytique des poudres et leur perméabilité aux gaz 711
L. Weil. — Texture des catalyseurs et propriétés ferromagnétiques à très basse température 715
M. J. Amiel, Mme G. Rodier et M. G. Rodier. — Remarques sur l'étude magnétique de systèmes dispersés 719
Yves Trambouze, L. de Mourgues et M. Perrin. — Mesure des différentes formes d'acidité des gels catalytiques 723
Pierre le Goff. — Influence des paramètres géométriques de la texture des catalyseurs sur la vitesse des réactions 729
G.-M. Pantchenkoff. — La nature des centres actifs des catalyseurs aluminosiliciques et la cinétique de cracking catalytique des hydrocarbures 740
L. Nikolaev. — Sur la relation entre l'activité catalytique et la structure des composés complexes 752
G.-K. Boreskov. — Activité catalytique des métaux en rapport avec la réaction d'oxydation de l'hydrogène 759
G.-M. Jabrova. — La microchimie de la surface du catalyseur et son influence sur l'activité catalytique 769
Discussion générale IV 777

PUBLICATION DE LA
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Direction, Administration

Ecole nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris

Revue publiée avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

Publication mensuelle (10 livraisons par an).

Directeur : René AUDUBERT
Rédacteur en chef : Georges KERSAINT

PRIX DE L'ABONNEMENT 1954

(Frais d'envoi compris)

France .... 4.000 francs
Étranger .... 5.000 francs

Pour les membres de la Société de Chimie Physique

(Cotisation et frais d'envoi compris).

France .... 3.000 francs
Étranger .... 4.000 francs

Librairies :

Les abonnements pris par les librairies ne sont acceptés qu'aux prix de Frs : 4.000 pour la France et Frs : 5.000 pour l'Étranger.

Rédaction :

M. G. KERSAINT, École Normale Supérieure, 45, rue d'Ulm, Paris, 5e. Tél. : ODÉ. 81-95.

Règlements :

A l'ordre du Trésorier de la Société de Chimie Physique, École nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e. Compte chèques postaux, Paris, N° 61-31.

Agent exclusif pour les U. S. A. et le Canada :

STECHERT-HAFNER Inc., 31 East 10th Street, New-York 3. N. Y.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

(Fondée en 1908)

Admission. — Pour être membre de la Société, il suffit d'être présenté par deux membres. L'élection a lieu dans la séance qui suit celle de la présentation.

Les cotisations doivent être adressées au Trésorier de la Société de Chimie physique.

École nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e

Compte chèques postaux 61-31

COMPOSITION DU BUREAU ET DU CONSEIL
DE LA
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE
POUR L'ANNÉE 1954-1955

Président .... M. P. Laffitte
Vice-Président .... M. R. Lucas
Secrétaire Général ..... M. G. Emschwiller
Trésorier .... M. M. Chatelet
Secrétaire-Adjoint ..... M. A. Saint Maxen

MEMBRES DU CONSEIL

MM. G. Champetier	Mlle Y. Cauchois	MM. G. Allard
J. Givaudon	MM. J. Cathala	J. Chédin
J. Guastalla	M. Haissinsky	P. Girard
R. Latarjet	Y. Rocard	M. Magat
G. Valensi	J. Wyart	C. Sadron

ANCIENS PRÉSIDENTS

MM. M. de Broglie, A. Mayer, C. Mauguin, J. Duclaux, E. Darmois, R. Dubrisay, R. Wurmser, E. Bauer, M. Delépine, F. Joliot, E. Fauré-Fremiet, J. Tréfouel, P. Job, R. Audubert, M. Abribat, A. Dognon.

ANCIENS PRÉSIDENTS DÉCÉDÉS

MM. J. Perrin, G. Urbain, P. Langevin, A. Haller, A. Cotton, V. Henri, G. Darzens, H. Mouton, L. Lapicque, C. Moureu, A. Job, H. Copaux, P. Jolibois.

Les réunions de la Société de Chimie Physique ont lieu les 2e et 4e mercredis de chaque mois, pendant la durée de l'année universitaire, à 17 heures, dans l'Amphithéâtre du Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences, 11, rue Pierre-Curie, Paris (Ve). Les communications y sont toujours suivies de discussions. Il est fait appel pour des conférences à des Savants et Professeurs de province et de l'étranger.

La correspondance intéressant la Société doit être adressée au Secrétaire Général, G. Emschwiller, Ecole de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris (Ve).

RÉUNION DE 1955
DE LA SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

La cinquième réunion annuelle de la Société de Chimie Physique se tiendra à Paris du 31 mai au 3 juin 1955 ; elle sera consacrée à une discussion sur le sujet suivant :

Actions chimiques des radiations ionisantes sur les liquides

Pour tous renseignements, s'adresser au Secrétaire Général de la Société de Chimie Physique, Professeur G. EMSCHWILLER, Ecole Supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris (5e).

SOCIÉTÉ ALLEMANDE DE PHOTOGRAPHIE

CONFÉRENCE INTERNATIONALE DE PHOTOGRAPHIE SCIENTIFIQUE

La Deutsche Gesellschatf für Photographie fait connaître qu'elle se propose d'organiser à Cologne, du 3 au 6 septembre 1956, une Conférence Internationale de Photographie scientifique. Toutes personnes s'intéressant à la photographie et à ses bases scientifiques sont invitées à participer à cette Conférence et à y présenter des communications.

La Conférence a pour objet l'étude des problèmes scientifiques de la photographie. La photographie appliquée ne sera considérée que dans la mesure où elle est employée à la solution de problèmes scientifiques. Il n'est pas prévu de considérer celles des applications de la photographie, telles que la radiographie ou les industries de reproduction auxquelles sont consacrés des groupements spécialisés.

La Conférence comprendra les sections suivantes :

A. *Le phénomène photographique primaire et sa sensibilisation.*

Photochimie des halogénures d'argent, sensibilisation optique et chimique ; théorie de l'image latente ; liants ; procédés photographiques n'employant pas d'halogénures d'argent...

B. *Traitement des couches photographiques.*

Développement (en noir et blanc et en couleurs) ; fixage ; blanchiment ; virages, etc...

C. *Propriétés des couches photographiques.*

Sensitométrie ; densitométrie ; mesures de granularité ; pouvoir résolvant ; netteté...

D. *Optique et éclairage.*

Optique photographique et photométrie ; optique physiologique et colorimétrie ; sources de lumière pour photographie ; photographie stéréoscopique, etc...

Outre les séances de travail des excursions et des réceptions sont prévues. On s'attachera à ce qu'il reste assez de temps pour les discussions et pour les réunions en petits groupes permettant des prises de contact personnelles entre collègues.

Les langues admises sont l'allemand, l'anglais et le français.

Toutes personnes s'intéressant à la Conférence sont priées d'indiquer leur adresse à la Deutsche Gesellschaft für Photographie, 48/54 Hohenstaufenring, Köln. Elles recevront personnellement, par la suite, toutes informations sur la Conférence.

4e RÉUNION DE LA SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

des 8, 9, 10, 11 Juin 1954

STRUCTURE ET TEXTURE DES CATALYSEURS

(2me Partie)

Catalyseurs oxydes

PRÉPARATION DE GELS DE SILICE DE DIFFÉRENTES TEXTURES

par Yvette CARTERET

(Sorbonne. Laboratoire de Chimie Générale)

SOMMAIRE

Des gels de silice de textures différentes peuvent être obtenus à partir de solutions de silicate de sodium de diverses concentrations ou par action de divers agents chimiques sur une gelée déterminée. Les textures des gels ainsi obtenus ont été étudiées par la méthode d'adsorption d'azote à basse température.

INTRODUCTION

En vue d'étudier les relations entre la catalyse et les phénomènes d'adsorption, nous avons été amenés à préparer des gels de silice de texture connue et reproductible, et dans ce but, de rechercher une méthode de préparation permettant de faire varier la texture des gels.

Il existe diverses méthodes de préparation des gels de silice utilisant comme produit de départ soit le silicate de sodium soit un silicate organique. Pour obtenir un gel homogène, on a intérêt à contrôler la vitesse de formation du gel.

Le plus souvent, les gels sont préparés par action d'un acide sur le silicate de sodium et la vitesse de précipitation du gel dépend à la fois de la concentration de l'acide et de celle du silicate ou plus précisément du pH final du mélange. Pour les concentrations de silicate de sodium relativement faibles, la vitesse de formation du gel peut être facilement contrôlée, mais dès que la concentration du silicate est plus forte, il s'avère difficile d'obtenir une préparation qui ne soit pas un précipité de texture malaisément reproductible. Notre but était donc de trouver une méthode permettant la formation de gels avec une vitesse relativement faible et cela pour des concentrations de silicate très variables. Après avoir constaté que par action du formol sur une solution de silicate de sodium, il se forme un gel au bout d'un temps plus ou moins long, nous avons préparé une série de gels à partir de solutions dont la concentration de la silice variait de 18 à 144 grammes par litre. Nous avons, d'autre part, cherché à préciser l'action de divers agents chimiques sur la texture d'un gel donné.

Les conditions de formation de ces gels ont été précisées dans un mémoire publié antérieurement (1). Nous rappellerons seulement ici que les gels sont préparés par mélange des solutions dans les proportions convenables et chauffage au bain-marie. Les gels présentent un aspect homogène et vitreux devenant de plus en plus opaque et crayeux au fur et à mesure que la concentration du silicate croît. Après refroidissement, les gels sont broyés, lavés jusqu'à neutralité de l'eau de lavage, enfin séchés à 45 et 120°.

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Les gels ainsi préparés ont été étudiés par la méthode d'adsorption d'azote à basse température. Plusieurs mémoires ont été publiés sur l'application de cette méthode à l'étude de la texture des solides finement divisés (1, 2, 3). Nous résumerons brièvement ce que l'on peut attendre de l'utilisation d'une telle méthode.

On sait que l'examen d'une isotherme d'adsorption permet d'obtenir un certain nombre de renseignements sur la texture du solide étudié. Le simple examen de la courbe permet déjà de déterminer s'il s'agit d'un corps formé de particules ou au contraire d'un corps poreux. On attribue en effet aux pores le fait que la courbe de désorption présente une hystérésis par rapport à la courbe d'adsorption, sauf toutefois dans le cas de pores de très petit rayon (10 à 15 Å) (3). Une fois connue la nature de la texture étudiée, il est possible de calculer la surface du solide et la dimension moyenne des particules, s'il s'agit d'un corps à texture corpusculaire, et le volume poreux, s'il s'agit d'un corps poreux.

La surface des échantillons est calculée par la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (4) et si l'on a à faire à un corps poreux, le volume des pores est déterminé par la quantité de gaz adsorbé à une pression relative voisine de l'unité. Si on admet que les pores sont cylindriques, il est possible de calculer une valeur moyenne de leur rayon : leur surface étant $2\pi rl$ et leur volume $\pi r^2 l$, on a $r = 2$ V/S. (5). Si on admet, en outre, que l'adsorption est due, d'une part à un phénomène d'adsorption multimoléculaire tel qu'il se produirait sur une surface plane, d'autre part au phénomène de condensation capillaire qui a lieu dans les pores

déjà tapissés d'une ou de plusieurs couches d'azote, il est possible comme l'ont fait BARRETT et ses collaborateurs ([6]) de tracer une courbe de distribution de la taille des pores. Nous avons montré dans une récente publication ([3]) qu'en appliquant cette méthode aux différents types d'isothermes, on obtient une courbe de distribution caractéristique de chaque type. Toutefois l'application de cette méthode aux isothermes d'adsorption d'azote reste peu sûre pour les corps poreux présentant des pores dont la taille moyenne est supérieure à 100 Å, même si la distribution de leur taille est homogène. Dans ce dernier cas, l'isotherme obtenue est du type IV de la classification de BRUNAUER, avec une branche de désorption située aux pressions relatives supérieures à 0,9. Une erreur sur la mesure de la pression d'équilibre entraîne en effet une erreur beaucoup plus grande sur le rayon des pores, puisque celui-ci varie logarithmiquement avec la pression relative d'équilibre. C'est ainsi qu'une erreur de 1 % sur la valeur de la pression d'équilibre quand celle-ci vaut 0,95 par exemple, entraîne une variation de 30 à 40 Å dans l'évaluation du rayon des pores qui se remplissent par condensation capillaire à cette pression. Pour qu'il soit possible de tracer d'une manière plus sûre la courbe de répartition de la taille des pores, il devient alors nécessaire d'utiliser pour l'adsorption une autre vapeur ayant à l'état liquide et à sa température d'ébullition une tension superficielle et un volume moléculaire supérieurs à ceux de l'azote.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

A. Préparation de gels de silice de textures différentes par action du formol sur des solutions de silicate de sodium.

Une série de sept gels a été préparée selon la méthode précédemment décrite. Les caractéristiques des divers produits obtenus sont consignés dans le tableau I.

TABLEAU I

	Conc. de la silice en g./l.	Conc. du formol en g./l.	Type de l'isotherme	Surface en m²/g	Volume poreux en cm³/g	$r = 2\,V/S$ en Å
A	18	75	IV	380	0,684	36
B	36	75	IV	307	0,777	50
C	54	75	IV	230	1,088	95
D	72	75	IV	150	1,368	180
E	90	75	IV	125		
F′	108	75	II	70-90		
H	144	75	II	84		

On peut constater que les isothermes changent progressivement d'allure au fur et à mesure que la concentration du silicate croît. Dans tous les cas, la courbe de désorption présente une hystérésis par rapport à la courbe d'adsorption : les gels sont donc poreux. Les gels A, B, C, D, E, sont caractérisés par des isothermes de type IV, tandis que les isothermes des gels F′ et H appartiennent au type II de la classification de BRUNAUER. (A l'échelle de notre figure, les isothermes des gels F′ et H se confondent ; une seule est donc représentée. D'une manière analogue, l'isotherme du gel E peut se superposer à celle de D.)

Dans les isothermes des gels A, B, C, D, E, la partie de la courbe de désorption qui est plus ou moins parallèle à l'axe des ordonnées se trouve située à des pressions relatives de plus en plus élevées, ce qui indique une augmentation de la taille des pores. Cette conclusion est confirmée par l'application de la formule $r = 2\,V/S$.

La méthode de BARRETT permettant de déterminer la distribution de la taille des pores ne peut guère être appliquée avec précision qu'aux isothermes des gels A et B. Pour les gels C, D et E, en effet, la valeur du rayon moyen des pores calculée par l'expression $r = 2\,V/S$ ne concorde généralement plus avec la valeur donnée par cette méthode et lui est notablement inférieure, ce qui peut provenir du fait que la surface mesurée expérimentalement est supérieure à la surface réelle des pores. Nous avons déjà eu l'occasion de rencontrer une semblable anomalie lors de l'étude de la texture d'un gel de silice dont les caractéristiques ont été données dans une récente publication ([3]). Nous avons émis l'hypothèse qu'une fraction de l'échantillon pouvait être constituée par des particules non poreuses, hypothèse que la diffusion des rayons X aux petits angles semble confirmer. Supposons, en effet, que le solide étudié soit un mélange de solide poreux et de particules non poreuses, la taille des particules étant telle que leur surface ne soit pas négligeable (sans toutefois devenir importante) par rapport à la surface des pores. La surface mesurée expérimentalement est donc la somme de la surface des particules et de celle des pores. Il est évident que, dans ce cas, la valeur trouvée par l'application de la formule $r = 2\,V/S$ en utilisant pour V le volume poreux donné par la quantité d'azote adsorbée à une pression relative voisine de l'unité, et pour S la surface mesurée expérimentalement, est inférieure à la véritable valeur du rayon moyen des pores, puisque le nombre utilisé pour la surface est supérieur à la surface des pores. Remarquons d'ailleurs que, dans ce cas, le nombre donné par le volume d'azote adsorbé à saturation ne représente pas non plus le véritable volume poreux : la quantité d'azote adsorbée à saturation provient en effet de deux phénomènes ; d'une part, un certain volume d'azote

est adsorbé par adsorption multimoléculaire sur la surface totale du gel, c'est-à-dire sur la surface des particules et sur celle des pores, le reste de l'azote est d'autre part utilisé au remplissage des pores. Le fait que, pour ces dernières isothermes, le palier de saturation soit assez mal déterminé semble confirmer la présence simultanée de ces deux phénomènes. Dans l'impossibilité de déterminer quelle fraction de l'azote est adsorbée par adsorption multimoléculaire, nous ne pouvons pour l'instant évaluer la surface des particules et par conséquent celle des pores. Seul, le rayon des pores peut être obtenu par l'application de la méthode de BARRETT à l'analyse des isothermes d'adsorption d'azote, étant bien entendu que ce n'est là qu'une valeur approximative, puisque la méthode de BARRETT est susceptible d'erreur aux pressions relatives qui nous intéressent ici, et ne s'applique qu'aux systèmes poreux et non aux systèmes particuliers que nous envisageons. En définitive, une seule valeur nous est accessible : la valeur de la surface mesurée expérimentalement, les autres nombres ne constituant qu'un ensemble de données plus ou moins entachées d'erreur.

Les isothermes des gels F′ et H, de type II, présentent une hystérésis assez particulière. La partie de la courbe située aux hautes pressions relatives ne présente pas d'hystérésis et la courbe de désorption reproduit strictement la courbe d'adsorption. Ce n'est qu'aux pressions relatives inférieures à 0,96 que l'on trouve une hystérésis qui se prolonge jusqu'à l'extrémité de l'isotherme, indiquant la présence d'un petit nombre de pores de tailles hétérogènes. On peut donc penser qu'on est en présence d'un système de particules de taille assez grande, creusées toutefois de pores de tailles très hétérogènes.

Ces résultats confirment les observations faites au cours d'une étude préliminaire sur des gels de silice obtenus dans les mêmes conditions que celles qui sont décrites ici ([1], [2]). La présente étude permet de préciser que la texture des gels obtenus par précipitation de la silice par action du formol sur une solution de silicate de sodium dépend de la concentration du silicate, de telle manière que l'augmentation de celle-ci permet d'obtenir des gels de surface progressivement décroissante.

Remarquons toutefois, qu'en ce qui concerne les gels F′ et H, il ne faut pas attendre une excellente reproductibilité de leur préparation. C'est ainsi que dans notre étude préliminaire, nous avons obtenu un gel F, préparé sensiblement dans les mêmes conditions que le gel F′ ([1]) dont la surface est de 370 m^2/g et dont l'isotherme est également de type II. Pour aucun des échantillons préparés depuis, nous n'avons pu obtenir une surface aussi importante. La surface des produits de préparation récente varie de 70 à 90 m^2/g sans jamais dépasser cette valeur. D'ailleurs, si nous traçons une courbe traduisant les variations de la surface en fonction de la concentration du silicate de sodium, les résultats obtenus actuellement sont tout à fait normaux.

Si nous admettons qu'il est possible de classer les gels de silice en deux groupes ([2]) :

— les xérogels, constitués d'une masse compacte homogène creusée de cavités ou de pores ;

— les aérogels constitués de particules de dimensions assez uniformes entourées de grands espaces vides, nous pouvons conclure que le gel A constitue le type même des xérogels de silice tandis que les derniers gels de la série, par contre, constitués de particules individualisées, creusées parfois de pores de taille très variable, auraient une texture proche de celle des aérogels. Les gels intermédiaires seraient constitués d'un mélange de corps poreux et de solide à texture corpusculaire.

Du point de vue chimique, on sait que le gel de silice est considéré comme un produit de polymérisation de l'acide monosilicique $Si(OH)_4$. En se polymérisant, cet acide forme des chaînes puis un réseau tridimensionnel de silice, dont la formule globale est SiO_2. Toutefois, le gel de silice séché sous vide à 120° contient encore une certaine quantité d'eau qui ne peut être complètement extraite que par calcination à 1.000° : c'est l'eau dite de constitution. Il faut admettre que celle-ci provient des groupements OH résiduels terminant les chaînes

-Si-OH et se trouvant sur la surface du gel. Il va de soi que, selon que le gel est plus ou moins polymérisé, la quantité d'eau de constitution est plus ou moins importante. Dans notre série de préparations, le gel A contient de 3,5 à 4,5 % d'eau de constitution, le gel F′ 7 % (le gel F en contenait 11 %). La quantité d'eau de constitution des autres gels varie entre 4,5 et 7 %. Il faut donc admettre que les gels correspondant à une plus grande concentration de silice dans la solution initiale sont moins polymérisés que les gels correspondants à des solutions de plus faible concentration. Le degré de polymérisation difficilement contrôlable permettrait d'expliquer que la surface des gels F et H puisse être sujette à des variations considérables.

Si on admet que les xérogels, masses homogènes compactes sont des produits de polymérisation très avancée et que les aérogels, par contre, sont formés de petites particules de silice peu polymérisée, il semble que les gels étudiés aient une texture qui varie progressivement de celle des xérogels à celle des aérogels, les gels préparés à partir des solutions les plus concentrées ne constituant pas toutefois de véritables aérogels, mais bien plutôt des gels de texture intermédiaire.

B. Préparation de gels de silice de différentes textures, par action de divers agents sur une gelée déterminée. (*)

Après avoir précisé les variations de la texture des gels préparés à partir de solutions de silicate de sodium de concentration variable, il était intéressant d'étudier la texture des gels obtenus à partir d'une gelée particulière ayant subi divers traitements. Nous avons choisi la gelée A parce qu'elle permet d'obtenir un gel de texture bien connue et bien reproductible.

Nous avons étudié :

— d'une part, l'action de solutions de pH différents ;

— d'autre part, l'action de l'alcool sous pression.

1. *Action du pH.*

PLANK (7) avait déjà montré que par action de solutions d'électrolytes de différents pH sur une gelée, la texture du gel de silice était modifiée et que la surface et la densité du gel variaient notablement avec les solutions utilisées. La surface des gels préparés par PLANK à partir de gelées traitées par des solutions de chlorure d'ammonium, d'acide chlorhydrique, de sulfate d'aluminium, toutes acides, augmente d'une manière plus importante pour le gel obtenu à partir de la gelée traitée par le sulfate d'aluminium (pH 3,2) que pour les gels préparés par action de l'acide chlorhydrique (pH 0,6) ou du chlorure d'ammonium (pH 5,3). PLANK ayant attribué à ses gels une texture corpusculaire, admet que la polymérisation de la silice est plus ou moins interrompue par adsorption des ions H^+ et des ions Al^{+++} ou NH_4^+ sur les groupements OH terminaux. Les chaînes de silice étant plus courtes, la taille des particules diminue et la surface du gel, par conséquent, augmente.

Nous avons repris les expériences de PLANK en préparant divers gels à partir de la gelée obtenue dans les mêmes conditions que le gel A. La gelée A est lavée avec de l'eau (pH 7) et finalement déposée pendant deux jours dans une solution amenée à un certain pH, cette solution étant renouvelée trois fois. Enfin, la gelée est rapidement lavée à l'eau distillée et séchée successivement à 45° et 120° C. Les caractéristiques des gels ainsi préparés sont données dans le tableau II.

Si on compare aux caractéristiques du gel A celles des autres gels, on voit que, seuls les gels préparés par action des solutions de pH 5,3 et 10,6, sont notablement différents. La surface du gel A pH 5,3 est supérieure à celle du gel A, conformément aux résultats obtenus par PLANK, dans les mêmes conditions. Inversement, la surface du gel A pH 10,6 est considérablement diminuée par rapport à celle du gel A.

TABLEAU II

pH	Electrolyte utilisé	Surface en m^2/g	Volume poreux en cm^3/g	$r = 2\ V/S$ en Å
7	eau ordinaire	380	0,684	36
3	ClH	370	0,762	41
5,3	$ClNH_4$	480	0,668	28
9,6	NH_4OH	390	0,805	41
10,6	NH_4OH	220	0,684	62

En ce qui concerne l'interprétation de l'action des solutions de pH différents sur les gelées de silice, PLANK admettait que les solutions qu'il utilisait agissaient en limitant la polymérisation de l'acide monosilicique et que le produit final était constitué de particules plus petites donc de plus grande surface et de plus grande densité. Nos gels constituant essentiellement des systèmes poreux dont la surface extérieure reste négligeable par rapport à la surface interne, les résultats ne semblent pas aussi faciles à interpréter. Si on admet avec PLANK que la gelée de silice est formée par un réseau tridimensionnel de silice retenant de l'eau qui s'échappe pendant la synérèse et au cours de la contraction du gel, il est probable que cette eau peut être considérée comme responsable de la porosité du gel. Si avant le départ de cette eau, on traite la gelée par certains agents chimiques, on peut s'attendre à certaines modifications dans la texture du gel. On peut, par exemple, expliquer les résultats obtenus par l'action des solutions alcalines de la manière suivante : si on admet que les ions en solution diffusent dans le réseau du gel, le gel de silice fraîchement préparé se montrant susceptible de se dissoudre dans une solution faiblement ammoniacale, il est permis de penser que les groupements terminaux des chaînes de silice sont susceptibles de réagir avec l'ammoniaque et de passer en solution à l'état d'ion ; il y aurait donc diminution de la longueur des chaînes et augmentation des distances entre les extrémités des chaînes voisines. Ainsi s'expliquerait que le rayon moyen des pores des gels obtenus par action des solutions alcalines soit supérieur au rayon moyen des pores du gel A.

(*) Nous désignons par le terme de gelée le produit obtenu par chauffage au bain-marie de la solution de silicate de sodium et de formol et par le terme de gel, le produit obtenu après lavage et séchage de la gelée.

L'action des solutions acides (pH 3 et 5,3) est plus difficilement explicable et divers essais sont actuellement en cours pour permettre d'élucider leur mécanisme d'action.

2. *Action de l'alcool.*

Dans une autre préparation, nous avons traité la gelée A par de l'alcool éthylique absolu selon la méthode préconisée par KISTLER ([8]). La gelée A, lavée jusqu'à neutralité de l'eau de lavage est déposée dans de l'alcool éthylique pendant deux jours, l'alcool étant renouvelé trois fois. La gelée ainsi traitée est chauffée à l'autoclave à la température critique de l'alcool, soit 250° C ; la pression est alors de 60 atmosphères. Le gel est ensuite séché à 120° C et le produit final, appelé gel AA est une poudre légère, d'aspect tout à fait comparable à celui des gels C, D, E. Son étude par la méthode de BRUNAUER, déjà publiée ([3]) montre que si sa surface n'a pas changé, le volume poreux, par contre a doublé, le rayon moyen des pores déterminé par la méthode de BARRETT étant de 95 Å. C'est en étudiant la texture de ce gel, que nous avons été amenés, pour la première fois, à émettre l'hypothèse que le gel pourrait être constitué d'un mélange de solide poreux et de particules non poreuses.

L'augmentation du rayon moyen des pores peut s'expliquer si nous admettons que l'eau retenue dans le réseau de silice est remplacée par l'alcool qui, à l'autoclave, se vaporise en provoquant un écartement des chaînes de silice. La taille des pores se trouverait ainsi augmentée sans que la surface du gel varie.

CONCLUSIONS

Nous pensons avoir montré :

1° qu'il est possible d'obtenir des gels de texture différente en faisant varier la concentration du silicate dans la solution initiale. Les solutions diluées permettent l'obtention de xérogels microporeux de grande surface, constitués de pores de taille homogène. Les solutions concentrées fournissent des systèmes corpusculaires, peu poreux, de faible surface, et les solutions de concentration moyenne, des systèmes mixtes, c'est-à-dire constitués d'un mélange de solide poreux et de solide à texture corpusculaire ;

2° qu'à partir d'un xérogel de texture déterminée, on peut, dans certaines conditions, soit modifier la surface et la porosité, tout en conservant au gel sa texture initiale, soit modifier plus profondément la texture sans changer la valeur de la surface. Il est d'ailleurs dans ce dernier cas possible d'aboutir à un même produit, par deux procédés différents, soit par augmentation de la concentration de silice dans la solution initiale soit en traitant un gel obtenu à partir d'une solution de faible concentration, par l'alcool à sa température critique. Il est cependant possible que le degré de polymérisation ne soit pas le même dans les deux cas et que, si la texture est tout à fait comparable, les propriétés chimiques des surfaces soient quelque peu différentes.

BIBLIOGRAPHIE

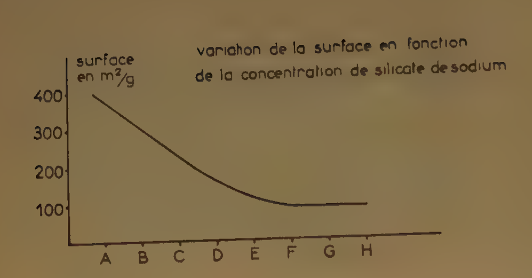
(1) B. IMELIK et Y. CARTERET. — *Bull. Soc. Chim.*, 1951, **18**, 864.
(2) B. IMELIK, S. TEICHNER et Y. CARTERET. — *J. Chimie Phys.*, 1951, **48**, 338.
(3) Y. CARTERET et B. IMELIK. — *Bull. Soc. Chim.*, 1954, **21**, 65.
(4) S. BRUNAUER, P. H. EMMETT et TELLER. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 309. S. BRUNAUER. — *The Adsorption of gases and vapors*, Univ. Press., 1945.
(5) P. H. EMMETT et T. DE WITT. — *Ind. Eng. Chem. An. Ed.*, 1941, **13**, 28.
(6) E. P. BARRETT, L. G. JOYNER et P. P. HALENDA. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 373.
(7) PLANK. — *J. Coll. Sci.*, 1947, **2**, 413.
(8) S. S. KISTLER, E. A. FISCHER et I. R. FREEMAN. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1943, **65**, 1909.

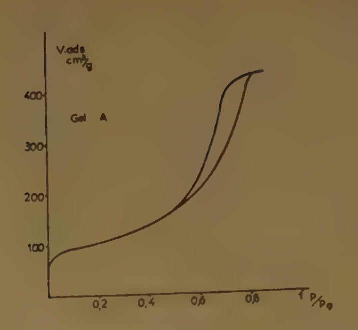
DISCUSSION

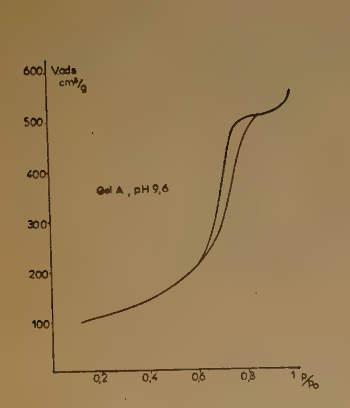
M. M. V. Mathieu. — Avez-vous essayé de traiter simplement votre gelée A, à la température ordinaire, par de l'alcool ou d'autres corps organiques renfermant des groupements oxhydrile, tels que le glycol ou des acides gras ? En effet, des essais avec l'alcool et du glycol, que nous avons effectués sur les alumines désorganisées, semblent avoir révélé une action sur la structure et la texture simplement par contact à la température ordinaire.

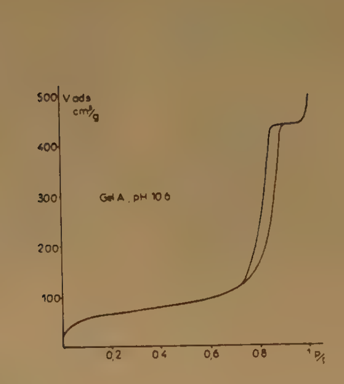
Mlle Carteret. — L'action de l'alcool sur la gelée A à la température ordinaire ne provoque pas de changement dans la texture du gel.

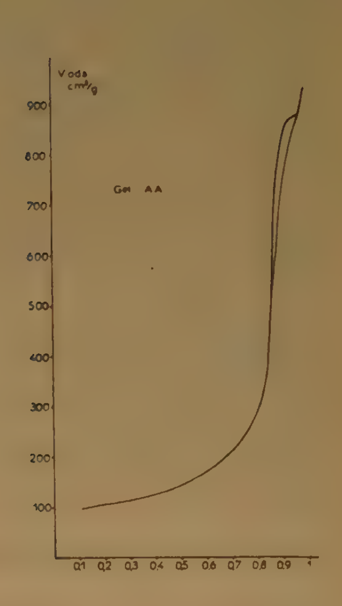
M. Imelik. — Il est important de souligner que, contrairement à ce qui est affirmé dans la plupart des traités courants, le travail présenté par Mlle CARTERET, ainsi que les travaux antérieurs de ce laboratoire, mettent en évidence la multiplicité de la texture des gels de silice. En effet, on peut avoir, suivant le mode de préparation, des gels de texture très diverse, dont les limites extrêmes sont les gels vitreux et la silice divisée

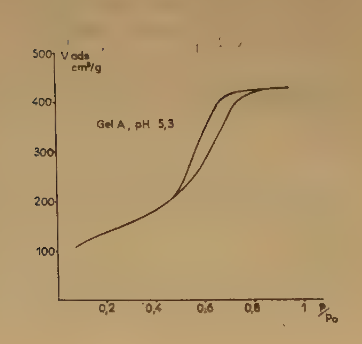

surface
en m²/g
variation de la surface en fonction
de la concentration de silicate de sodium
400
300
200
100
A B C D E F G H

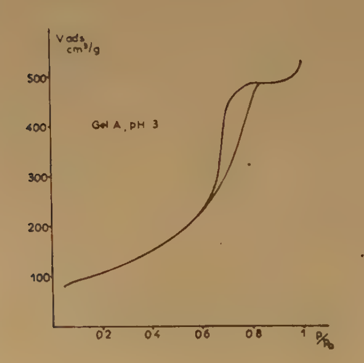

Vads
cm³/g
Gel A
400
300
200
100
0,2 0,4 0,6 0,8 1 P/Po

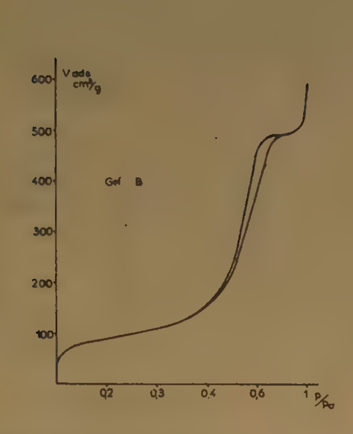

600 Vads
cm³/g
Gel A, pH 9,6
500
400
300
200
100
0,2 0,4 0,6 0,8 1 P/Po

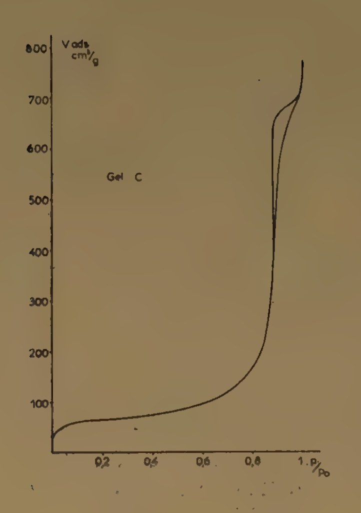

500 Vads
cm³/g
Gel A, pH 10,6
400
300
200
100
0,2 0,4 0,6 0,8 1

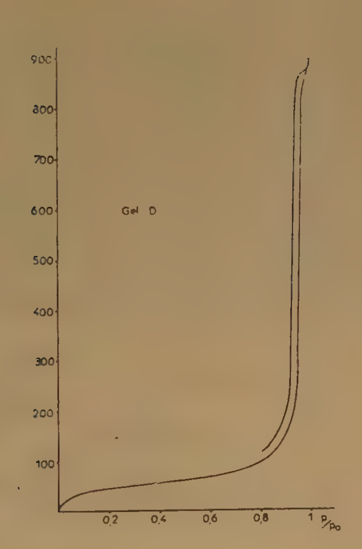

Vads
cm³/g
Gel AA
900
800
700
600
500
400
300
200
100
0,1 0,2 0,3 0,4 0,5 0,6 0,7 0,8 0,9 1

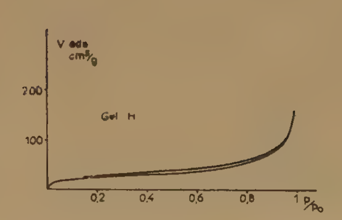

500 Vads
cm³/g
Gel A, pH 5,3
400
300
200
100
0,2 0,4 0,6 0,8 1 P/Po


Vads
cm³/g
Gel A, pH 3
500
400
300
200
100
0,2 0,4 0,6 0,8 1 P/Po


V ads
cm³/g
600
500
400
300
200
100
Gel B
0,2
0,3
0,4
0,6
1 p/po


V ads
cm³/g
800
700
600
500
400
300
200
100
Gel C
0,2
0,4
0,6
0,8
1 p/po


900
800
700
600
500
400
300
200
100
Gel D
0,2
0,4
0,6
0,8
1 p/po


V ads
cm³/g
200
100
Gel H
0,2
0,4
0,6
0,8
1 p/po

PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES DE QUELQUES LIQUIDES POLAIRES ADSORBÉS SUR LE GEL DE SILICE

Séparation des influences géométriques et physiques

par W. HEUKELOM et L. L. VAN REIJEN
(Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam)

1. Introduction.

Diverses recherches récentes [M. FREYMANN et R. FREYMANN (1950) et (1953), M. T. ROLLAND et R. BERNARD (1951), J. LE BOT et S. LE MONTAGNER (1951), S. KUROSAKI (1952), J. B. HASTED (1953)] ont montré que l'eau, adsorbée sur le gel de silice, présente une absorption hertzienne dans la région des fréquences acoustiques (au-dessous de 20.000 c/s). On a d'abord attribué cette absorption aux propriétés particulières de l'eau dans l'état adsorbé. Cependant, il est devenu évident que ce n'est pas la relaxation des oscillations dipolaires selon DEBYE qui est responsable de ces phénomènes, mais que ce sont des effets WAGNER dus à l'hétérogénéité du diélectrique [K. J. KAMIYOSHI et T. ODAKE (1953), C. G. KOOPS (1951)]. La substance est alors considérée comme un conducteur hétérogène. Dans un champ électrique alternatif des charges pourront s'accumuler dans les régions des surfaces des grains qui sont plus ou moins perpendiculaires à la direction du champ électrique. La distribution des charges et des courants dans ce système en fonction de la fréquence est déterminée par la distribution des capacités selon les grains et les espaces intermédiaires.

On peut attribuer la conductivité des grains à deux causes : une semi-conductivité de la substance solide des grains et une conductivité (électrolytique ?) du liquide adsorbé en une couche mince se trouvant sur toutes les surfaces internes d'un grain.

Les mesures, décrites dans ce rapport, ont été effectuées dans le but d'approfondir notre compréhension de ces phénomènes. Les mesures ne concernent pas seulement l'absorption hertzienne du gel de silice après adsorption d'eau en quantités variables, mais aussi après adsorption de quelques autres liquides : alcool méthylique, méthyl-éthyl cétone, chlorobenzène, éther diéthylique et benzène.

2. Méthodes de mesure.

Les mesures ont été effectuées avec de la poudre de gel de silice (taille des particules au-dessous de 75 μ ; surface accessible (BET), de 500 m²/g) dans un condensateur cylindrique coaxial dont la distance entre les électrodes est de 0,3 cm et la capacité du condensateur vide de 40 μμF. Le circuit utilisé (fig. 1) ressemble au pont de SCHERING ; nous n'avons pas utilisé la méthode ordinaire de zéro mais une autre, qui convient très bien pour de faibles valeurs de capacité dans la région des fréquences au-dessous de 20.000 c/s. On mesure la différence de potentiel entre les points A et B à l'aide d'un voltmètre électronique et on rend cette tension minimum par changement d'un seul élément variable, la résistance R_1. Les rapports R_2/R_1 et C_1/C_x sont choisis très grands (plus de 100) ; le diagramme vectoriel est montré sur la figure 2. Les mesures sont effectuées successivement avec le condensateur vide (1) et le condensateur rempli (2).

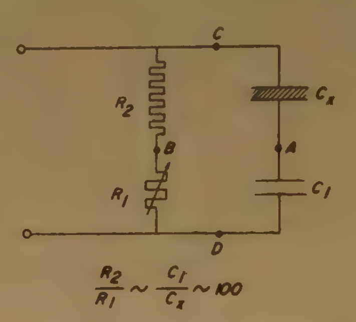


Fig. 1. — Circuit des mesures.

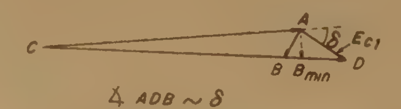


Fig. 2. — Diagramme vectoriel du circuit de la figure 1.

La constante diélectrique est considérée comme une quantité complexe :

$$\varepsilon = \varepsilon' - j\,\varepsilon''$$

avec :

et :

$$\varepsilon' = |\varepsilon| \cos \delta, \quad \text{permittivité}$$

$$\varepsilon'' = |\varepsilon| \sin \delta, \quad \text{absorption}$$

δ étant l'angle des pertes diélectriques, défini comme d'habitude.

En effectuant les deux mesures avec la même tension initiale E_{CD}, on a avec une bonne approximation :

$$|\varepsilon| = \frac{(E_{C1})_2}{(E_{C1})_1}$$

et :

$$\sin \delta = \frac{(E_{AB.min})_2}{(E_{C1})_2}$$

Les liquides adsorbés sont dosés par pesée, le gel de silice ayant été séché au préalable à 150° C.

3. Résultats expérimentaux.

Les résultats en ce qui concerne la permittivité et l'absorption, en fonction de la fréquence dans le domaine 20 à 20.000 Hz, d'une série caractéristique de mesures pour l'eau sur le gel de silice, sont rapportés dans les figures 3 *a* et 3 *b*. La permittivité aux basses fréquences a une valeur très élevée, bien que la permittivité de la poudre de gel de silice soit d'environ 3 et la teneur en eau, de permittivité 80,

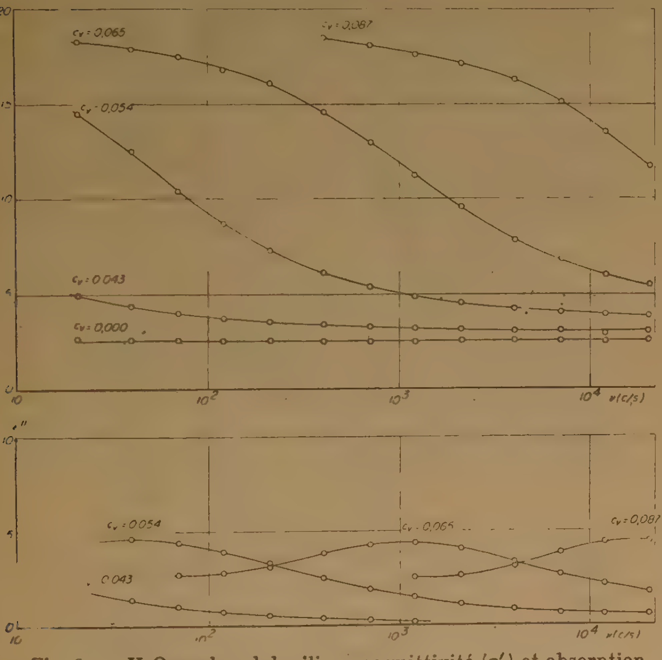


Fig. 3. — H_2O sur le gel de silice ; permittivité (ε') et absorption diélectrique (ε'') en fonction de la teneur en H_2O : c_V = 0,000 : séché à 500° C ; c_V = 0,043 : séché à 150° C.

toujours inférieure à 5 pour cent en volume. Cette permittivité ne dépend pas de la quantité d'eau adsorbée. La permittivité à hautes fréquences a la valeur normale, que l'on peut déduire à partir des quantités d'eau et de gel de silice présentes. Cette permittivité dépend alors légèrement de la quantité d'eau adsorbée.

Les mesures avec les autres liquides ont le même caractère général : les permittivités à basses fréquences ne dépendent pas de la quantité de liquide adsorbé et, fait remarquable, sont indépendantes de la nature du liquide. Tous les liquides examinés donnent les mêmes résultats et cela malgré la grande variation des constantes diélectriques des liquides non adsorbés de 2,3 à 80 : voir figure 4.

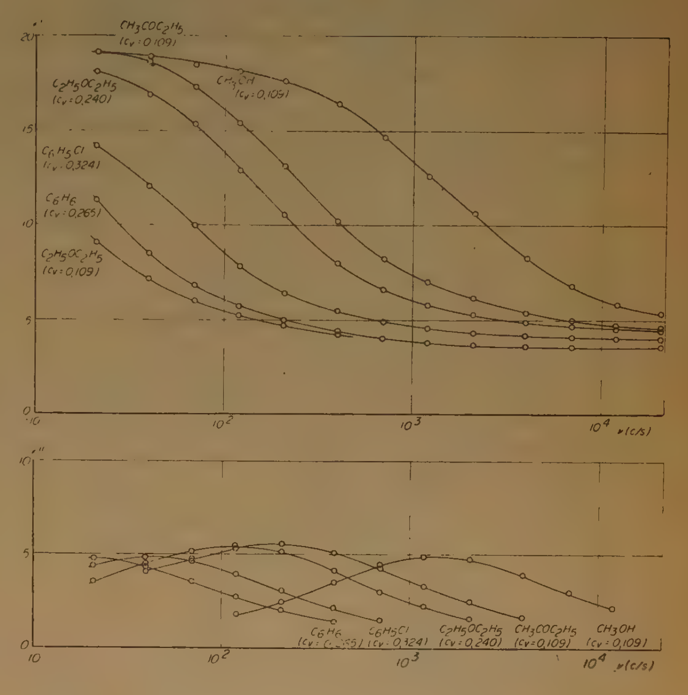


Fig. 4. — Divers liquides sur le gel de silice ; permittivité (ε') et absorption diélectrique (ε'').

Les courbes obtenues pour les divers liquides et pour les différentes concentrations d'un même liquide sont de formes comparables, et on peut ainsi les faire coïncider en exprimant les fréquences par rapport à celle d'absorption maximum ν_c (voir fig. 5, pour l'exemple du méthanol). Seule la valeur ν_c de la fréquence d'absorption maximum (ou la valeur τ du temps de relaxation) dépend de la quantité du liquide adsorbée.

Evidemment, les permittivités à basses fréquences sont tributaires des facteurs géométriques comme la taille et la forme des particules, la structure des pores et l'arrangement des particules. Au contraire le temps de relaxation est sensiblement déterminé par le choix du liquide et par sa quantité.

On peut rassembler les résultats expérimentaux en deux représentations caractéristiques :

a) le diagramme polaire, obtenu en traçant ε'' en fonction de ε'. Ce diagramme, usuel en électrotechnique, donne la valeur absolue de ε sous forme de vecteur depuis l'origine et également l'angle δ des pertes diélectriques sous forme d'angle de ce vecteur avec l'axe ε'. Ce diagramme (fig. 6) est caractéristique de la structure géométrique de la poudre adsorbante et

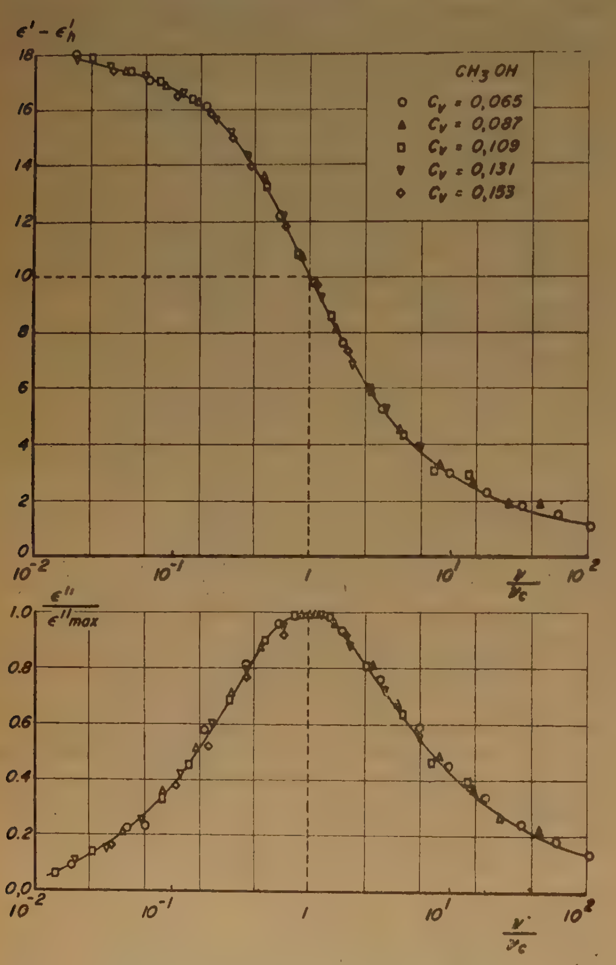


Fig. 5. — CH_3OH sur le gel de silice ; permittivité (ε') et absorption diélectrique (ε''), diagrammes relatifs.

indépendant du liquide adsorbé. C'est pourquoi il nous rendra service dans l'explication des phénomènes diélectriques (par. 4) ;

b) le diagramme du temps de relaxation pour les différents liquides en fonction de la quantité adsorbée (figure 7). La quantité de liquide adsorbée a été exprimée par le nombre de couches moléculaires et estimée à partir de la valeur BET de la surface accessible et des données concernant la densité des molécules dans le liquide.

Dans le paragraphe suivant, nous montrerons comment on peut expliquer les phénomènes diélectriques observés par l'hypothèse que la conductivité des grains de gel de silice est due aux couches de liquide

Δ C_6H_6, $\varepsilon = 2,3$ □ $C_2H_5OC_2H_5$, $\varepsilon = 4,3$ ○ C_6H_5Cl, $\varepsilon = 5,7$
Δ $CH_3COC_2H_5$, $\varepsilon = 18,5$ ⊕ CH_3OH, $\varepsilon = 33,6$
H_2O, $\varepsilon = 80$

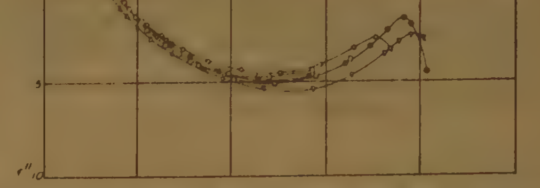


Fig. 6. — Diagramme polaire représentant les phénomènes diélectriques des liquides adsorbés sur le gel de silice.

adsorbé. On peut considérer les grains comme des éponges poreuses, ayant par conséquent des surfaces internes qui les traversent d'un bout à l'autre. Ainsi,

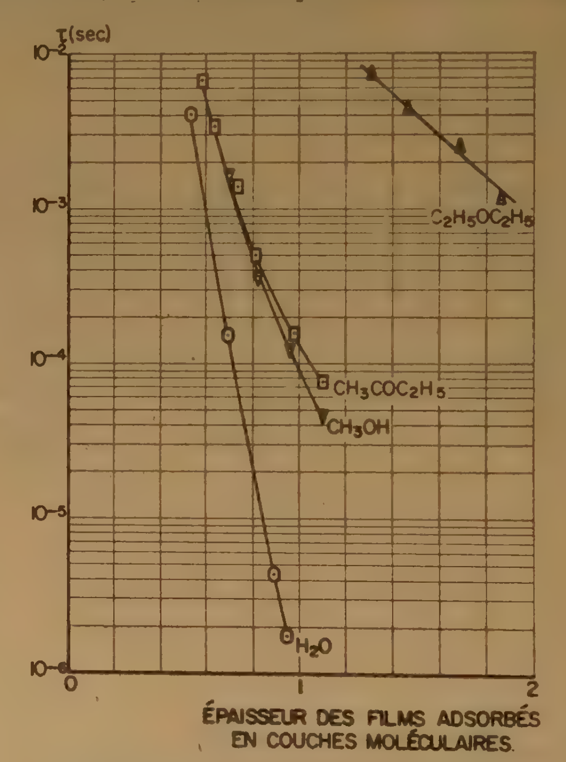


Fig. 7. — Temps de relaxation de divers liquides, adsorbés sur le gel de silice, en fonction de l'épaisseur des couches.

grâce aux couches conductrices ininterrompues, le courant est capable de traverser le grain. La conductivité spécifique est déterminée par la section moyenne des couches relative à la section du grain ; elle dépend alors du nombre de couches adsorbées et de la conductivité spécifique du liquide adsorbé.

Les considérations du paragraphe suivant montreront qu'on peut établir une relation entre le temps de relaxation et la conductivité spécifique du liquide.

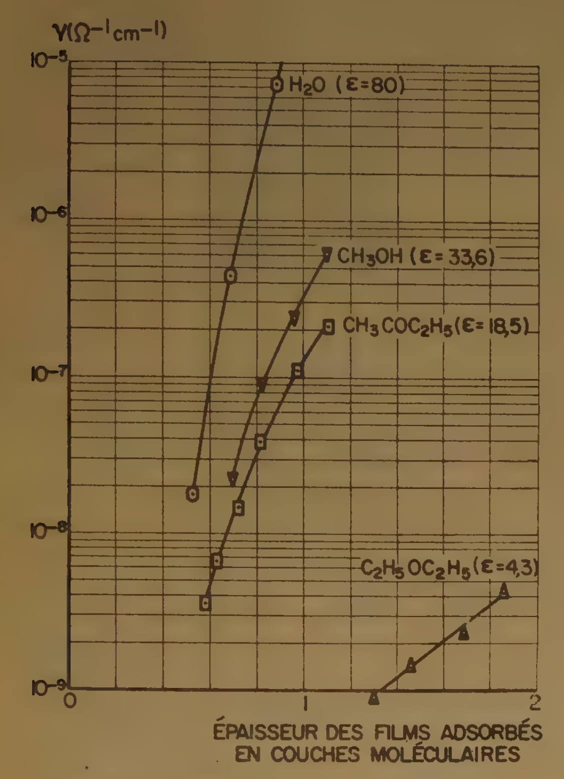


Fig. 8. — Conductivité spécifique de divers liquides, adsorbés sur le gel de silice, en fonction de l'épaisseur des couches.

On trouvera alors sur la figure 8 les conductivités spécifiques, définies de manière analogue, en fonction du nombre des couches moléculaires.

L'interprétation de la figure 8 est évidente : si la surface n'est pas complètement couverte, il n'y a aucune conductivité. Après que la première couche est formée, on a une conductivité mesurable, et celle-ci s'accroît rapidement avec le nombre des couches. Pour un grand nombre de couches, on peut s'attendre à une valeur de la conductivité indépendante du nombre de couches. En effet, dans la région des fréquences accessibles à nos mesures, la courbe de quelques-uns des liquides a une tendance à s'aplatir.

C'est un fait remarquable que les valeurs de la conductivité spécifique des différents liquides sous forme adsorbée se classent dans le même ordre que les valeurs des permittivités à l'état non adsorbé. D'autres mesures ont montré que les conductivités spécifiques des liquides ont des valeurs bien inférieures à celles qu'on peut atteindre lorsqu'ils sont adsorbés.

Ces deux observations conduisent à l'hypothèse que la conductivité remarquable des couches adsorbées des divers liquides a le caractère d'une conductivité électrolytique, due à la solution d'ions ou de sels présents sur les surfaces internes du gel de silice.

4. Discussion du problème électrique.

Nous nous basons sur le diagramme polaire de la figure 7. Ce diagramme suggère le circuit schématique de la figure 9 *a* : un circuit de deux condensateurs en série avec absorption hertzienne. Nous considérons les deux condensateurs comme remplis de substances ayant respectivement les permittivités ε_1 et ε_2 et les conductivités spécifiques γ_1 et γ_2 (fig. 9 *b*).

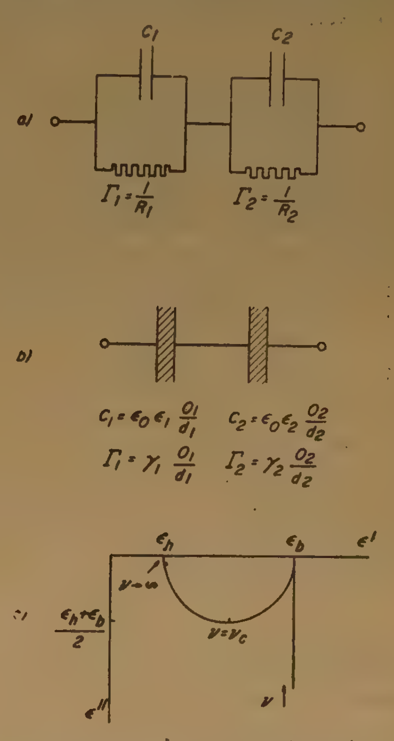


Fig. 9. — *a)* et *b)* circuits schématiques pour les phénomènes observés.
c) diagramme polaire du comportement électrique.

Le comportement électrique de notre circuit est représenté schématiquement dans le diagramme polaire de la figure 9 *c*. On peut décrire ce comportement de la manière suivante :

$$\varepsilon' = \varepsilon_h + \frac{\varepsilon_b - \varepsilon_h}{1 + \omega^2\tau^2}$$

$$\varepsilon'' = \frac{\Gamma^*}{\omega C_0} + \frac{\varepsilon_b - \varepsilon_h}{1 + \omega^2 \tau^2} \omega\tau$$

où :

$$\varepsilon_h = \varepsilon^* \frac{C_1 C_2}{(C_1 + C_2)^2}$$

$$\varepsilon_b - \varepsilon_h = \varepsilon^* \left\{ \frac{\Gamma_1}{\Gamma_1 + \Gamma_2} - \frac{C_1}{C_1 + C_2} \right\}^2$$

$$\Gamma^* = \frac{\Gamma_1 \Gamma_2}{\Gamma_1 + \Gamma_2} \qquad \varepsilon^* = \frac{C_1 + C_2}{C_0}$$

$$\tau = \frac{C_1 + C_2}{\Gamma_1 + \Gamma_2}$$

Considérant l'égalité des dimensions du conducteur et de la capacité, on a :

$$\Gamma_1 = \frac{\gamma_1}{\varepsilon_1 \varepsilon_0} C_1 \quad \text{et} \quad \Gamma_2 = \frac{\gamma_2}{\varepsilon_2 \varepsilon_0} C_2 \qquad (1)$$

(ε_0 étant la permittivité du vide).

L'analogie de nos résultats expérimentaux et ceux du circuit schématique est valable seulement dans le domaine des fréquences considéré, si le premier terme de ε'' est négligeable, ce qui veut dire $\Gamma_1 \ll \Gamma_2$ ou $\Gamma_2 \ll \Gamma_1$. Alors, en négligeant Γ_1, on obtient :

$$\varepsilon_h = \frac{1}{C_0} \cdot \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2}$$

$$\varepsilon_b = \frac{C_1}{C_0}$$

$$\tau = \frac{\varepsilon_2 \varepsilon_0}{\gamma_2} \cdot \frac{C_1 + C_2}{C_2} = \varepsilon_0 \frac{\varepsilon_2}{\gamma_2} \cdot \frac{\varepsilon_b}{\varepsilon_h}$$

ce qui donne pour l'expression finale de la conductivité spécifique des grains :

$$\frac{\gamma_2}{\varepsilon_2} = \varepsilon_0 \frac{\varepsilon_b}{\varepsilon_h} \cdot \frac{1}{\tau} \qquad (2)$$

Ici la question se pose de savoir quelle est la signification physique, pour le phénomène actuel, des valeurs γ_2 et ε_2 du circuit schématique.

Considérons la substance diélectrique en poudre (figure 10 *a*). Le comportement électrique de l'ensemble est le même que celui d'un simple tube de courant (considérant le courant vectoriel total :

$$\bar{c}_t = \bar{c}_{\text{conducteur}} + \frac{\partial \bar{D}}{\partial t} \Big).$$

Le tube de courant contient alternativement la substance avec γ_1, ε_1 et avec γ_2, ε_2 comme représenté schématiquement sur la figure 10 *b*. Le comportement électrique de celui-ci est identique à celui du circuit de la figure 9, si :

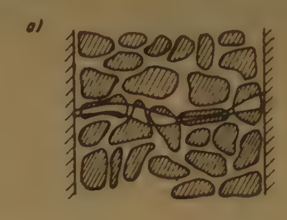
$$\frac{1}{C_1} = \Sigma \frac{1}{c_1}$$

$$\frac{1}{C_2} = \Sigma \frac{1}{c_2}$$

$$\frac{1}{\Gamma_2} = \Sigma \frac{1}{g_2} = \frac{\varepsilon_2 \varepsilon_0}{\gamma_2} \Sigma \frac{1}{c_2} = \frac{\varepsilon_2 \varepsilon_0}{\gamma_2} \frac{1}{C_2}$$

Il est alors permis [voir (1)] d'identifier γ_2 et ε_2 avec la conductivité et la permittivité moyenne des grains recouverts de couches adsorbées.

a)



b)

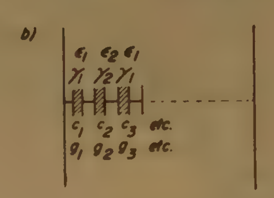


Fig. 10. — Tube de courant total (*a*) et sa représentation schématique (*b*).

La description donnée est une approximation, car la géométrie des tubes de courant n'est pas indépendante de la fréquence du champ électrique alternatif. Néanmoins, le diagramme polaire, fondé sur le circuit schématique de la figure 9, donne évidemment une représentation satisfaisante des phénomènes actuels. Nous prendrons alors la valeur de la conductivité spécifique obtenue comme une bonne approximation de son ordre de grandeur. Considérant la géométrie des tubes de courant sur la base des équations maxwelliennes, on peut de plus penser que les variations avec la fréquence ne sont pas importantes.

La conductivité spécifique donnée par (2) concerne les grains entiers. Prenant pour siège de la conductivité les couches adsorbées, il faut une réduction simple pour obtenir la conductivité spécifique du liquide des couches. Pour cela, il faut un modèle de la distribution précise des surfaces internes d'un grain. Etant donné que seul l'ordre de grandeur est important, nous posons :

$$\gamma_l = \frac{\gamma_2}{c_v} = \frac{1}{c_v} \varepsilon_0 \varepsilon \frac{\varepsilon_b}{\varepsilon_h} \frac{1}{\tau}$$

où c_v est la teneur en volume du liquide, par rapport au volume du condensator, et

$$\varepsilon = c_v \varepsilon_l + (1 - c_v) \varepsilon_{SiO_2}$$

Considérant que toutes nos mesures ont été faites avec le même gel de silice et que le condensateur a été rempli de la manière la plus reproductible possible, la relation obtenue ultérieurement contient seulement des facteurs géométriques. La relation entre γ et τ est alors très simple : une proportionnalité inverse. Les valeurs de γ ainsi obtenues sont représentées sur la figure 8.

5. Conclusions.

Le comportement diélectrique de plusieurs liquides : eau, alcool méthylique, méthyl-éthyl cétone, chlorobenzène, éther diéthylique et benzène, adsorbés sur le gel de silice, a été étudié. Les résultats de ces mesures nous permettent d'avancer l'hypothèse que l'absorption diélectrique anormale de ces systèmes est une absorption du type Wagner.

La circonstance la plus remarquable est le fait que les valeurs élevées des permittivités à basses fréquences sont indépendantes du caractère du liquide adsorbé et de sa quantité. Cet effet est vraisemblablement déterminé complètement par des facteurs géométriques intérieurs et extérieurs des grains et on peut le considérer comme une mesure de cette texture. Evidemment, la texture du gel de silice utilisé est telle que la plupart des pores traversent les grains d'un côté à l'autre.

En outre les temps de relaxation des divers liquides donnent de bonnes valeurs pour les conductivités spécifiques de ces liquides adsorbés en couches d'épaisseur variable, et on peut discuter l'origine de ce pouvoir conducteur.

Finalement, nous voulons souligner les possibilités que présente notre méthode pour l'interprétation des mesures de la conductivité des semi-conducteurs en poudre suffisamment fine. Le domaine de la conductivité spécifique accessible dépend du domaine des fréquences, dans lequel l'appareil disponible permet de mesurer la permittivité et l'absorption diélectrique.

Remerciements

Les travaux publiés dans cet article ont été effectués au Laboratoire de la Royal/Dutch Shell. Nous tenons à remercier MM. les Professeurs M. Druyvesteyn et J. J. Prins de la « Technische Hoogeschool » à Delft pour les discussions fécondes et MM. les Directeurs de la N.V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij et du laboratoire pour avoir bien voulu permettre la publication des résultats.

BIBLIOGRAPHIE

J. le Bot et S. le Montagner. — *Comp. Rend.* (1951), **233**, 862.
M. Freymann et R. Freymann. — *Compt. Rend.* (1950), **230**, 2094.
R. Freymann. — *J. Chim. Phys.* (1953), **50**, C 27-C 34.
J. B. Hasted. — *J. Chim. Phys.* (1953), **50**, C 35-C 39.
K. J. Kamiyoshi et T. Odake. — *J. Chem. Phys.* (1953), **21**, 1295-1296.
C. G. Koops. — *Phys. Rev.* (1951), **83**, 121.
S. Kurosaki. — *J. Chem. Soc.* (1952) (Japan), **73**, 606.
M. T. Rolland et R. Bernard. — *Compt. Rend.* (1951), **232**, 1098.

DISCUSSION

M. Gray. — Votre modèle n'est-il pas trop simplifié lorsque trois facteurs tels que la substance solide des grains, la couche barrière et l'adsorbat interviennent. Dans un tel cas, une analyse plus compliquée est nécessaire. En d'autres termes, avec la représentation actuelle, la quantité complexe dérivée de la couche barrière et de l'adsorbat n'est pas exclusivement une fonction de l'adsorbat comme ce travail paraît l'indiquer.

M. van Reijen. — Je pense aussi que le modèle suggéré est trop simplifié. Il est indiqué dans notre mémoire que la couche barrière a un effet très marqué sur les conductivités obtenues, les conductivités spécifiques observées dépendant fortement de l'épaisseur de cette couche. Néanmoins, nous avons de bonnes raisons de supposer que le caractère « liquide » des couches adsorbées joue un rôle prédominant. Ainsi, en adsorbant une série de solutions de chlorure de sodium de concentrations variables et en faisant varier, par conséquent, les conductivités spécifiques, nous pourrons observer que les valeurs des conductivités spécifiques, dérivées de nos mesures, étaient dans les mêmes proportions que celles des liquides initiaux.

M. Le Bot. — L'eau adsorbée sur gels de silice présente également une région de dispersion à la température ambiante, mais en ondes centimétriques. L'origine de cette bande peut-elle être attribuée à l'effet Wagner ? L'étude de cette région de dispersion, à 3.000 MHz et en fonction de la température, effectuée à Rennes, montre que la température des maxima $\varepsilon'' = f(T)$ varie notablement avec la teneur en eau. L'étude des températures des maxima de l'adsorption diélectrique en fonction des pressions d'équilibre permet d'ailleurs d'obtenir une indication sur la surface du gel, en bon accord avec l'analyse B.E.T. effectuée sur l'isotherme d'adsorption d'eau du gel.

M. van Reijen. — Dans un système géométriquement défini, la fréquence d'adsorption maximum est proportionnelle à la conductivité des particules. Par conséquent, si l'on avait des pertes du type Wagner en ondes centimétriques, il faudrait les attribuer à une conductivité très élevée, plus élevée, en effet, qu'on pourrait le supposer pour un système constitué seulement d'eau et de gel de silice.

Je pense que la variation de la température d'adsorption maximum avec l'épaisseur de la couche d'eau adsorbée à la fréquence constante de 3.000 MHz est, en effet, très intéressant et donne une information véritable sur le mécanisme de la polarisation diélectrique de l'eau adsorbée.

ÉVOLUTION DE LA SURFACE ET DE LA POROSITÉ DES ARGILES MONTMORILLONITES AU COURS DE LEUR ACTIVATION ACIDE ET DE LEUR DÉSHYDRATATION. INFLUENCE DE LA NATURE DES CATIONS ÉCHANGEABLES

par J. ESCARD
(Laboratoire Central des Services Chimiques de l'Etat, Paris.)

SOMMAIRE

Dans le but d'étudier les relations entre la structure (texture) des argiles activées et leur activité catalytique dans le cracking des hydrocarbures, les essais préliminaires suivants ont été effectués :

Une montmorillonite purifiée a subi une activation progressive par des attaques acides de durées croissantes. Les échantillons obtenus ont été étudiés tels quels (montmorillonite-H) ou après échange total de l'ion H par l'ion Na (montmorillonite-Na).

Les mesures d'adsorption d'azote à — 195° C. ont permis de suivre l'évolution de l'aire spécifique et de la répartition du volume de pore par rapport aux rayons des pores, d'une part en fonction du taux d'eau résiduelle à diverses températures de déshydratation, d'autre part en fonction du degré d'activation ; enfin, en fonction de la nature du cation échangeable.

Des mesures d'adsorption d'ammoniac ont comparé l'acidité structurale de ces échantillons à celle d'un catalyseur industriel de cracking.

1. Introduction.

Une étude d'ensemble a été entreprise au Laboratoire Central des Services Chimiques de l'Etat sur l'activation acide des argiles montmorillonites et sur la relation que présentent la structure et la texture de ces argiles avec leurs propriétés catalytiques dans le cracking des pétroles.

Il devient de plus en plus évident que l'étude des phénomènes catalytiques ne peut se faire que si l'on connaît de façon approfondie l'évolution qu'a subie la masse de contact au cours de son élaboration. Cette préoccupation a donné lieu, dans le domaine des catalyseurs à base d'aluminosilicates utilisés pour le cracking des hydrocarbures, à un grand nombre de publications récentes. En nous limitant à celles qui ont trait aux produits d'activation acide des argiles naturelles du type bentonite, on peut citer celles de Teichner ([1], [2]), Mills, Holmes et Cornelius ([3]), Escard, Méring et Perrin-Bonnet ([4]), Holmes et Mills ([5]), Thomas, Hickey et Stecker ([6]), Lopez-Gonzalez et Deitz ([7]).

Nous avons repris cette recherche de façon très détaillée sur la montmorillonite, en nous attachant à suivre du plus près possible les variations de structure cristalline, de texture, de surface, de porosité, de densité, de composition, d'activité catalytique, d'acidité structurale, de capacité d'échange, etc..., que provoquent les traitements subis par l'argile au cours de sa purification, de son activation, de son broyage ou de sa mise en granules, de sa déshydratation, de sa saturation par différents cations, de son utilisation et de son vieillissement, etc.

Les résultats exposés ci-dessous concernent les essais préliminaires que nous avons effectués dans l'utilisation des mesures d'adsorption gazeuse pour ce problème.

A partir de l'argile purifiée originale, nous avons envisagé l'intervention de trois facteurs : la déshydratation (taux d'eau résiduelle et température de dessiccation), l'activation (durée de l'attaque acide et taux de silice résiduelle), et la nature du cation échangeable (H ou Na). Nous avons commencé d'étudier l'évolution de trois caractéristiques : la surface spécifique, la répartition de la porosité et l'acidité structurale. Les deux premières ont été mesurées par adsorption d'azote à basse température et la troisième a été abordée par l'adsorption de l'ammoniac gazeux [cf. Tamele ([8])].

Nous nous bornerons presque uniquement dans ce qui suit à exposer les résultats expérimentaux, car leur interprétation nécessite de poursuivre les essais, en particulier en échelonnant davantage les degrés d'activation et en complétant les mesures d'acidité. D'autre part, les conclusions tirées de ces essais ne pourront prendre leur valeur qu'en liaison avec celles fournies par les autres techniques mises en œuvre, et surtout avec les résultats des mesures d'activité catalytique.

2. Détails expérimentaux.

a) *Echantillons.*

Un échantillon de montmorillonite de Camp-Bertaut (Maroc) a été purifié et traité de la façon suivante (*) :

La montmorillonite-Ca impure originale a été transformée en montmorillonite-H par électrodialyse. Par saturation à la soude, on obtient une montmorillonite-Na qu'on disperse dans l'eau ; par lévigation, les impuretés se déposent et il reste en suspension une montmorillonite-Na pure. Celle-ci est transformée en montmorillonite-H pure par un deuxième traitement d'électrodialyse.

Cette argile, finement broyée, est chauffée sur bain de sable, pendant un temps déterminé, en présence de son poids d'acide sulfurique préalablement dilué d'un volume égal d'eau. On lave ensuite par centrifugation, à l'eau distillée, jusqu'à disparition de toute trace d'ion SO_4. Les durées d'attaque acide ont été de 5, 10 et 15 minutes et les produits obtenus seront référenciés MaH 5, MaH 10, MaH 15 respectivement. On sèche les dispersions à l'étuve à 110° C.

Pour obtenir les montmorillonites-Na correspondantes, les argiles-H sont dispersées dans l'eau et on leur ajoute goutte à goutte de la soude N/10, en agitant, jusqu'à obtention du pH 8. Les dispersions sont séchées à l'étuve à 110°. Les produits obtenus sont référenciés MaNa 5, MaNa 10, MaNa 15.

L'analyse des échantillons a donné les taux de silice suivants, rapportés aux poids calcinés à 1.000° C :

MaH 5	74,6 %
MaH 10	80,4 %
MaH 15	83,9 %

La montmorillonite non activée titre 68,6 % de silice.

Tous les échantillons de montmorillonite ont été broyés et tamisés au tamis 150.

Pour comparer ces argiles activées à une masse de contact industrielle, un échantillon de catalyseur Houdry nous a été gracieusement fourni par l'Institut du Pétrole. Il se présente sous forme de granules et a été utilisé tel quel, après que des mesures d'adsorption d'azote eussent montré que sa surface spécifique ne variait pratiquement pas lorsqu'on le réduisait en poudre (environ 300 m^2/g).

b) *Mesure de la déshydratation et de l'adsorption.*

Chaque échantillon est placé dans un récipient sphérique en pyrex ou en silice, relié par un capillaire à un robinet suivi d'un rodage. Ce dispositif permet d'adapter le récipient à l'appareil de mesure d'adsorption ou au système de vide et de l'en retirer, sans rentrée d'air sur l'échantillon.

Pour les déshydratations, le récipient est relié au système de vide (pompe à palettes, trompe à vapeur de mercure, piège à P_2O_5, jauge de MacLeod) et entouré d'un four électrique à régulation automatique. On évacue à température fixe. Périodiquement, on ferme le robinet et transporte le récipient sur la balance, puis on le réadapte au système à vide jusqu'à obtention d'un poids constant.

On procède alors à la mesure de l'adsorption d'azote à — 195° C dans un appareil volumétrique classique ([9], [10]), avec étalonnage du volume mort à l'hélium.

On répète ensuite les mêmes opérations pour une température de déshydratation plus élevée, etc...

Finalement, l'argile est calcinée à 1.000° C et c'est à ce poids sec que l'on rapporte toutes les valeurs mesurées : taux d'eau résiduelle aux différentes températures de déshydratation, surfaces spécifiques, porosités, etc...

Le même dispositif est utilisé pour les mesures d'adsorption d'ammoniac, à la différence près que les échantillons sont dégazés à 450° C, dans l'appareil même, avant la série des mesures. De plus, une pompe Topler automatique ([11]) permet de recueillir les gaz pompés à basse pression par une trompe à vapeur de mercure, et de mesurer le volume désorbé.

c) *Méthodes de calcul.*

Le calcul des surfaces spécifiques a été effectué à partir des isothermes d'adsorption d'azote à — 195° C, selon la méthode B.E.T. ([12]).

Les calculs permettant de déterminer la répartition du volume de pore par rapport aux rayons de pores ont été effectués d'après les isothermes de désorption d'azote à — 195° C, selon la méthode de Barrett, Joyner et Halenda ([13]), modifiée par Montarnal ([14]). Cette modification permet, en effet, sans beaucoup compliquer les calculs, une exploitation plus rigoureuse de la méthode et, d'autre part, la forme des isothermes de désorption obtenues dans le présent travail s'accommodait mal de la simplification proposée par Barrett, Joyner et Halenda, car la partie rapidement descendante de la boucle d'hystérésis était souvent fort loin d'être assez verticale pour justifier le choix d'une valeur constante du facteur :

$$c = \frac{\bar{r}_p - t_r}{\bar{r}_p}$$

intervenant dans les calculs.

(*) La préparation et l'analyse des échantillons ont été effectuées par Mme Mantin, du L.C.S.C.E.

3. Résultats.

a) *Vitesse de déshydratation.*

L'obtention d'un poids constant à chaque température de déshydratation, sous vide et sur P_2O_5, nécessite un temps très long, surtout pour les basses températures. A titre d'indication, signalons que chaque échantillon a subi au total environ 2.000 h. de dessiccation.

Il n'est donc pas étonnant que les courbes de pertes de poids obtenues ainsi, en fonction de la température, soient nettement décalées par rapport à celles obtenues à la thermobalance. La figure 1 *a* représente la courbe différentielle tracée à partir de l'enregistrement obtenu à la thermobalance Chévenard, sur l'échantillon MaH 15, dans l'air, avec une vitesse de montée en température de 30 degrés/heure, entre 20 et 800° C.

Les figures 1 *b* et 1 *c* représentent les courbes différentielles tracées à partir des mesures (discontinues) des poids constants observés à chaque température de déshydratation (intervalle des mesures : environ 25-50°), pour les six échantillons MaH 5, H 10, H 15, Na 5, Na 10, Na 15, entre 20 et 500° C.

La présence de l'air, d'une part, la non-atteinte de l'équilibre de déshydratation, d'autre part, expliquent les différences entre la courbe 1 *a* (thermobalance) et la courbe 1 *b* (MaH 15) (poids constants). On peut voir cependant que les mêmes pics de forte déshydratation se retrouvent sur les deux courbes, avec un certain décalage.

Malgré l'imprécision qui entache le tracé des courbes, on remarquera la coïncidence presque parfaite des pics et des paliers dans les courbes 1 *b* lorsque l'on compare les trois échantillons de montmorillonite H différemment activés. Cette régularité suggère l'existence réelle de seuils nets d'activation dans la déshydratation.

Ces phénomènes sont moins nets, en ce qui concerne les échantillons de montmorillonite-Na (fig. 1 *c*). Tout au plus peut-on assurer que la forte déshydratation qui se produit dans le domaine 400-500° C est d'autant plus facile que l'argile est plus activée, ainsi qu'en témoigne le déplacement vers la gauche

Fig. 1. — Courbes différentielles des pertes d'eau, pendant la déshydratation à des températures croissantes.

1 *a* : déshydratation à la thermobalance, dans l'air ; vitesse de montée en température : 30 degrés par heure. 1 *b* et 1 *c* : déshydratation sous vide ; températures fixes.

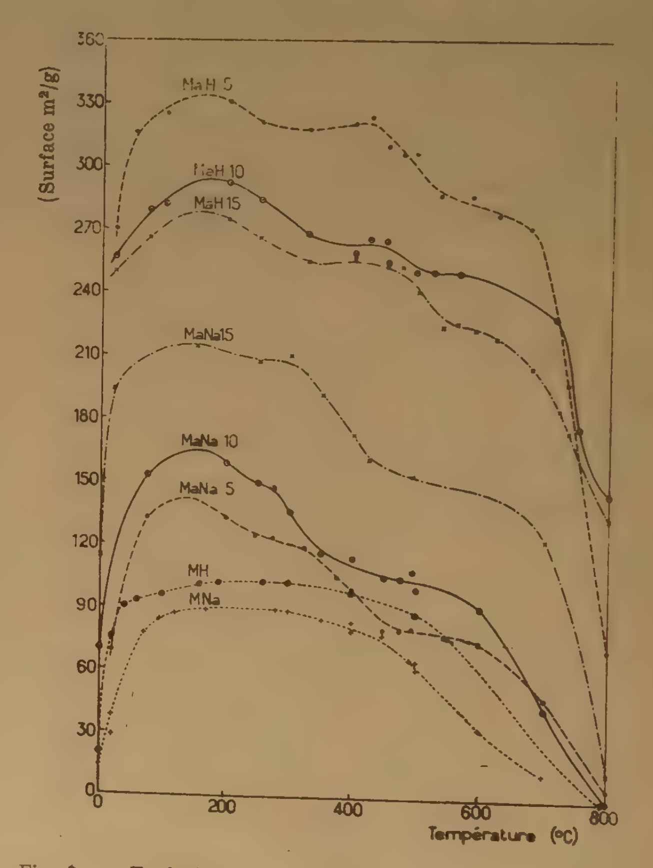


Fig. 2. — Evolution de la surface spécifique en fonction de la température de déshydratation.

du pic terminal de chacune des trois courbes MaNa 5, Na 10, Na 15.

b) *Evolution de la surface spécifique.*

La figure 2 représente l'évolution de la surface spécifique des différentes argiles étudiées, en fonction de la température à laquelle l'échantillon a été déshydraté. On y a, de plus, fait figurer les courbes correspondant aux échantillons non activés (MH et MNa). L'allure générale des différentes courbes est la même : chacune d'elles comprend une partie rapidement ascendante (0 à 100° C environ), le passage par un maximum arrondi (vers 150° C), une partie présentant un large palier ou descendant assez lentement (jusque vers 600-700°), et une chute rapide ensuite.

La figure 3 représente les mêmes valeurs de la surface en fonction du taux d'eau résiduel de l'échantillon. Le maximum de l'aire spécifique se situe entre 5 et 7 % d'eau restante ; la chute brusque de la surface commence entre 1 et 0,5 % d'eau résiduelle. On trouve généralement un palier nettement marqué entre le maximum et cette chute terminale.

Malgré la similitude d'ensemble présentée par les courbes des diverses argiles, des différences caractéristiques se révèlent selon le degré d'activation et la nature du cation saturant la montmorillonite :

1° pour les montmorillonites-Na, la surface croît constamment (et pratiquement dans tout le domaine des déshydratations) au fur et à mesure que progresse l'activation par attaque acide. Les valeurs numériques suivantes précisent cette observation :

	Surface maximum (déshydratation à 150°)	Surf. moyenne dans le dom. des tempér. du cracking (400-500°)
Montmorillonite-Na, non activée	90 m^2/g	70 m^2/g
Montmorillonite-Na, activée 5 minutes	140 m^2/g	80 m^2/g
Montmorillonite-Na, activée 10 minutes	165 m^2/g	105 m^2/g
Montmorillonite-Na, activée 15 minutes	215 m^2/g	155 m^2/g

2° pour les montmorillonites-H, au contraire, la surface des échantillons activés décroît quand l'attaque acide progresse, tout en restant très supérieure à la surface de l'échantillon H non activé :

	Surface maximum (déshydratation à 150°)	Surf. moyenne dans le dom. des tempér. du cracking (400-500°)
Montmorillonite-H, non activée	100 m^2/g	90 m^2/g
Montmorillonite-H, activée 5 minutes	335 m^2/g	310 m^2/g
Montmorillonite-H, activée 10 minutes	295 m^2/g	262 m^2/g
Montmorillonite-H, activée 15 minutes	278 m^2/g	250 m^2/g

3° toutes les montmorillonites-H activées ont des surfaces supérieures aux montmorillonites-Na ;

4° à la température généralement utilisée pour le cracking catalytique (par exemple 500°), les montmorillonites-H ont subi, par rapport à leur surface maximum, une perte de surface très inférieure (en valeur absolue et en valeur relative) à celle subie par les montmorillonites-Na :

	Perte de surface entre 150° et 500°	
	en valeur absolue	proportionnellement
MaH 5	25 m^2/g	7,5 %
MaH 10	33 m^2/g	11 %
MaH 15	28 m^2/g	10 %
MaNa 5	60 m^2/g	43 %
MaNa 10	60 m^2/g	36 %
MaNa 15	60 m^2/g	28 %

5° aux températures élevées (800° C), alors que les montmorillonites-Na n'ont plus que des surfaces pratiquement nulles, les montmorillonites-H activées conservent encore des aires spécifiques de 70 à 150 m^2/g.

c) *Evolution de la porosité.*

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote à — 195° C ont été tracées pour tous les échantillons, après déshydratation à 250° et après déshydratation à 495°. La première température (250°) a été choisie parce qu'elle correspond probablement à l'élimination complète de l'eau adsorbée et à une texture très voisine de celle où se manifeste le maximum de la surface. La deuxième température (495°) correspond à l'état où se trouve la substance dans le domaine pratique du cracking catalytique.

Tous les échantillons révèlent des caractères d'hystérésis similaires, dont un exemple représentatif

est procuré par la figure 4. Toutes les montmorillonites (H ou Na) donnent, après déshydratation à 250°, une isotherme d'adsorption-désorption analogue à la courbe 1 *a*. Toutes celles qui ont été déshydratées à 495° donnent une isotherme analogue à la courbe 1 *b*. Sur la figure 4, on a représenté, en outre, à titre de comparaison, l'isotherme correspondant au catalyseur Houdry (courbe 2).

1. *Influence de la déshydratation.*

Les différences majeures qui se manifestent entre les échantillons déshydratés à 250 et à 495° sont évidentes :

1° à haute pression relative, le gradient d'adsorption et de désorption (en fonction de la pression) est très faible pour les argiles déshydratées à 250°, alors qu'il est très fort pour celles déshydratées à 495°. La montée extrêmement rapide de l'isotherme

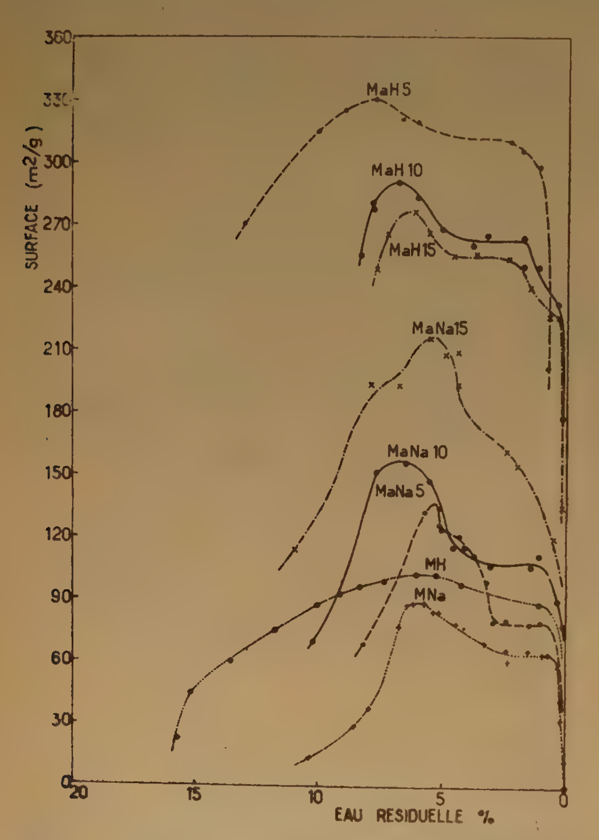


Fig. 3. — Evolution de la surface spécifique en fonction du taux d'eau résiduelle.

d'adsorption pour ces derniers échantillons est même telle, à partir d'une pression relative de 0,9 environ, qu'il a été impraticable de mesurer l'adsorption au voisinage de la saturation et que, dans de nombreux cas, on n'a pas pu faire de mesure au-delà de p/p_0 = 0,925 environ, ce qui laisse indéterminée la répartition des pores au-delà d'un rayon de 150 Å environ ;

2° dans la région des pressions relatives moyennes, la partie rapidement descendante de la boucle de désorption se situe vers $p/p_0 = 0,5$ pour les argiles déshydratées à 250°, mais vers $p/p_0 = 0,4$ pour celles qui ont été séchées à 495°.

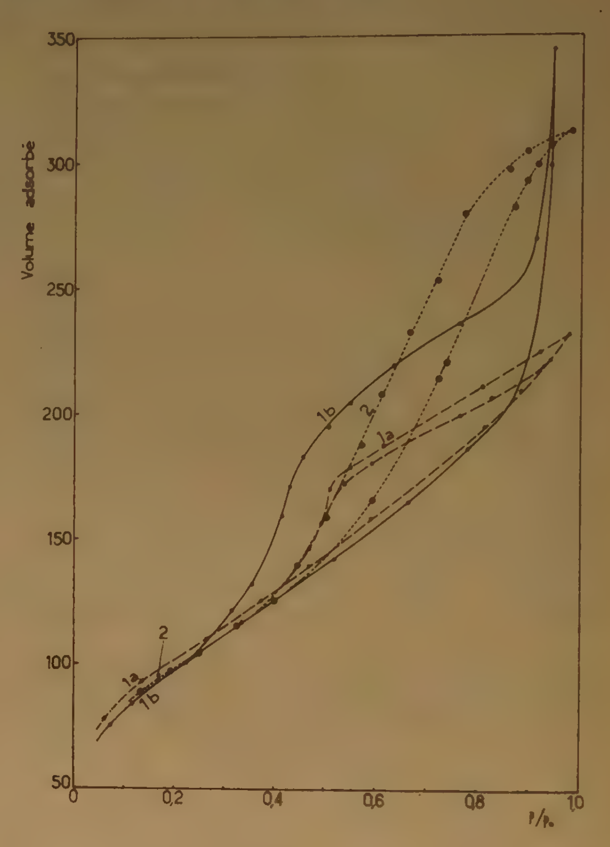


Fig. 4. — Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à — 195° C. 1 *a* : MaH 5 déshydratée à 250° C. 1 *b* : MaH 5 déshydratée à 495° C. 2 : catalyseur Houdry.

Les courbes différentielles de répartition du volume de pore en fonction du rayon de pore (fig. 5 *a*, 5 *b*, 5 *c*, échelle semi-logarithmique), précisent l'évolution de la texture provoquée par la déshydratation et révélée par l'hystérésis de désorption. Les caractères généraux que l'on observe sont les suivants :

1° dans les échantillons déshydratés à 250° : pic de fréquence très aigu et très important pour les rayons de pore de 20-21 Å, faible proportion de pores supérieurs, absence totale de pores plus grands que 100 Å ;

2° dans les échantillons déshydratés à 495° : pic de fréquence très aigu et très important pour les rayons de pore de 16-18 Å, faible quantité de pores

supérieurs, mais apparition de gros micropores en quantité importante à partir de 50 ou 100 Å selon les cas ;

3° en ce qui concerne les pores inférieurs à une quinzaine d'angströms, et pour autant que les calculs effectués dans ce domaine aient encore une signification réelle, chaque échantillon possède des pores plus petits, après déshydratation à 250° qu'après déshydratation à 495° (seule exception : MaNa 5). Le tableau suivant indique en effet les plus petits rayons de pore des différents échantillons :

TABLEAU I
Plus petits rayons de pore des montmorillonites activées.

	Ma H 5	Ma H 10	Ma H 15	Ma Na 5	Ma Na 10	Ma Na 15
Déshydraté à 250°	9 Å	8	7	19	11	9
Déshydraté à 495°	13	9	14	16	14	15

Indépendamment de la répartition du volume de pores par rapport aux rayons, une valeur peut être intéressante en elle-même, c'est celle de la porosité totale. D'après la forme même des isothermes d'adsorption (cf. fig. 4), il est évident que le volume

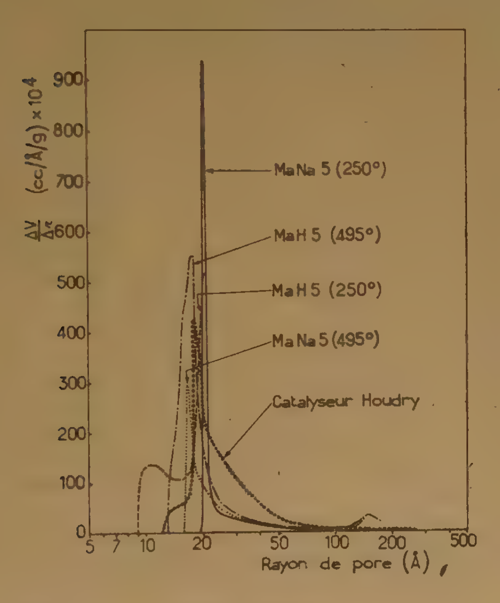


Fig. 5 *a*. — Courbes différentielles de répartition du volume de pore : montmorillonites activées 5 minutes et catalyseur HOUDRY.

d'azote adsorbé à saturation est incomparablement plus grand pour les échantillons déshydratés à 495° que pour ceux qui ont été séchés à 250° ; il est évident aussi que cet accroissement énorme de porosité est dû à l'apparition des gros micropores, révélée par la pente presque verticale des branches d'adsorption et de désorption aux fortes pressions relatives. Il est malheureusement impossible de chiffrer la porosité totale, puisque l'adsorption n'a pu être mesurée jusqu'à des pressions suffisamment voisines de la saturation.

2. *Influences du degré d'activation et de la nature du cation.*

Les influences de ces deux variables sur la porosité sont assez difficiles à mettre en évidence car, ou bien elles ne concernent que des différences mineures, ou bien elles ne se manifestent que dans un domaine des rayons de pore où la validité de la méthode de calcul est fortement sujette à caution.

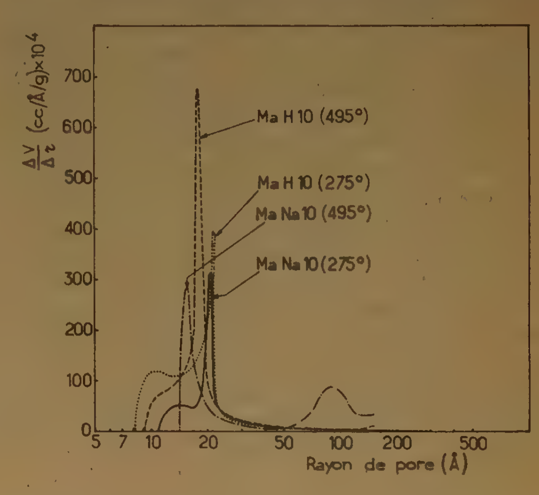


Fig. 5 *b*. — Montmorillonites activées 10 minutes.

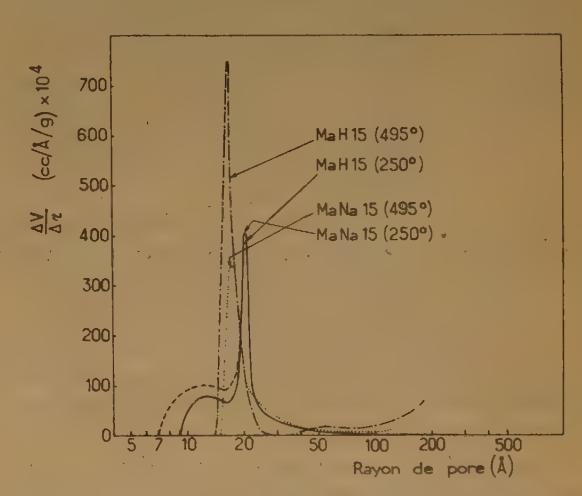


Fig. 5 *c*. — Montmorillonites activées 15 minutes.

On remarquera d'abord la *coïncidence pratiquement parfaite des pics* de fréquence à 20-21 Å (déshydratation à 250°) et à 16-18 Å (déshydratation à 495°) pour chaque couple MaH-MaNa de montmorillonites provenant de la même activation. Le cation n'a donc aucune influence sur la taille du pore le plus fréquent. L'exception que présentent MaH 10 et MaNa10, déshydratées à 495°, où les pics sont séparés par 2 Å, sera considérée comme une erreur. Le degré d'activation ne révèle pas non plus d'influence systématique sur la valeur du rayon de pore le plus fréquent.

Dans la région des gros micropores, les données ne sont pas suffisantes pour faire des comparaisons précises, tout au plus peut-on tenter de déduire de l'ensemble des trois figures 5 *a*, 5 *b*, 5 *c*, que l'apparition des gros micropores, après déshydratation à 495°, a lieu à partir de rayons d'autant plus petits que l'activation a été plus poussée : 120 Å pour les montmorillonites attaquées à l'acide pendant cinq minutes, 50 Å pour celles attaquées dix minutes et 35 Å pour celles attaquées quinze minutes. Les porosités totales des montmorillonites-Na activées semblent se classer aussi dans le même ordre que les activations, pour autant que les valeurs de l'adsorption à $p/p_0 = 0{,}900$ reflètent quelque peu l'allure de l'adsorption à pression saturante.

Volume adsorbé à $p/p_0 = 0{,}9$: (ccTPn/g) après déshydratation à 495°.

NaNa 5	120
MaNa 10......	135
MaNa 15	175

Mais la variation correspondante, pour les montmorillonites-H, est en sens contraire, et plus erratique :

MaH 5	222 cc/g (à $p/p_0 = 0{,}9$)
MaH 10	189
MaH 15	193

Dans la région des très petits micropores (inférieurs à une quinzaine d'angstrôms), et sous la réserve que les calculs conservent une signification dans cette région, on remarque les régularités suivantes :

1° à activation égale, et que la déshydratation ait eu lieu à 250° ou à 495°, les montmorillonites-H possèdent des pores plus petits que les montmorillonites-Na (cf. tableau I) ;

2° quel que soit le cation, il y a, dans les montmorillonites déshydratées à 250°, des pores d'autant plus petits que l'activation a été plus poussée (cf. tableau I).

3. *Catalyseur, Houdry.*

L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote, mesurée sur le catalyseur industriel, après dégazage à 450°, est représentée dans la figure 4 ; la répartition de porosité correspondante est indiquée dans la figure 5 *a*.

On observe : l'absence totale de gros micropores (aplatissement de l'isotherme à haute pression relative), la présence prépondérante de pores de 18 Å de rayon, et la présence d'une proportion, plus appréciable que dans les montmorillonites, de pores dont les rayons s'étalent entre 20 et 50 Å.

d) *Adsorption de* NH_3.

Les mesures d'adsorption et de désorption de NH_3 ont été effectuées sur trois échantillons (catalyseur Houdry, MaH 5 et MaNa 5) entre 0 et 600 mm de pression, et entre 0 et 250° C.

Les échantillons sont initialement dégazés à 450° C et les isothermes successives sont tracées *sans* évacuation intermédiaire à 450°.

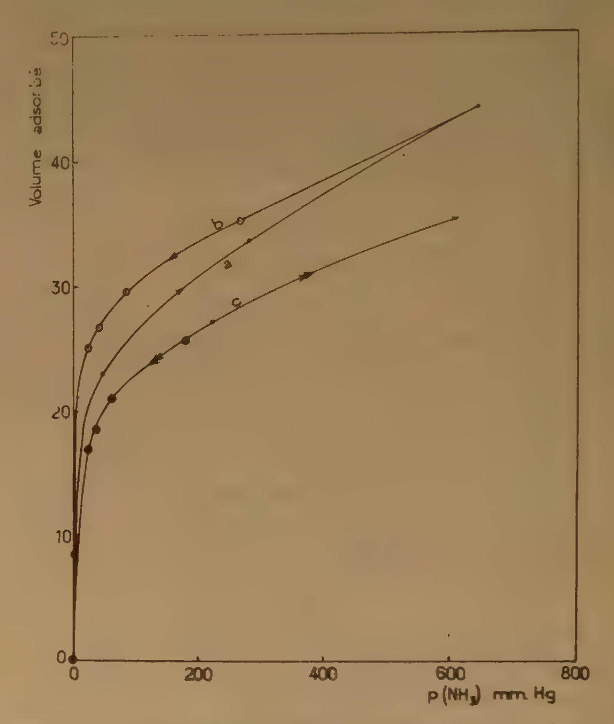


Fig. 6. — Isothermes d'adsorption-désorption d'ammoniac sur le catalyseur Houdry. T = 50° C. *a)* 1re adsorption. *b)* 1re désorption. *c)* 2e adsorption (×) et 2e désorption (⊕).

Un exemple typique des courbes d'adsorption-désorption est représenté dans la figure 6. Après dégazage à 50°, l'adsorption de NH_3 à 50° suit la courbe *a* ; la désorption suit la courbe *b* ; on voit qu'à la pression nulle (vide de la pompe à vapeur de mercure), il reste un volume non désorbé de 8,5 ccTPn/g. Si l'on mesure de nouveau l'adsorption

de NH_3 sur l'échantillon ainsi dégazé à 50°, on obtient la courbe *c*, et la deuxième désorption suit cette même courbe *c* avec un volume résiduel adsorbé nul à pression nulle. Il apparaît donc que le volume de 8,5 cc non désorbé dans la première désorption représente la totalité du volume irréversiblement adsorbé à cette température et dans ce domaine de pression ; les courbes *c* et *b* sont presque rigoureusement parallèles et s'obtiennent l'une à partir de l'autre par une translation verticale de 8,5 cc.

A partir d'isothermes analogues, on a tracé dans la figure 7, d'une part les isobares d'adsorption à la pression 600 mm, d'autre part les isobares de désorption à la pression nulle (c'est-à-dire le volume non désorbé à la température de la mesure).

On observe que, dans ces deux séries d'isobares, et sauf quelques irrégularités à basse température, les trois échantillons se classent dans l'ordre décroissant attendu, à savoir : catalyseur Houdry, MaH 5, MaNa 5. D'autre part, dans la zone de température 100-250° C, le volume restant adsorbé à pression nulle reste constant pour chacun des trois échantillons, tandis que les isobares d'adsorption à 600 mm s'aplatissent elles aussi très nettement.

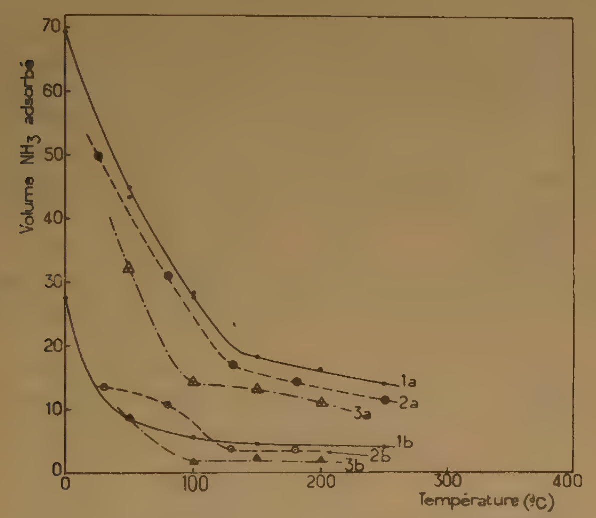


Fig. 7. — Isobares d'adsorption-désorption d'ammoniac.
1 *a* : adsorption à $p(NH_3)$ = 600 mm. Catalyseur Houdry.
2 *a* : adsorption à $p(NH_3)$ = 600 mm MaH 5.
3 *a* : adsorption à $p(NH_3)$ = 600 mm MaNa 5.
1 *b* : volume non désorbé à p = 0. Catalyseur Houdry.
2 *b* : volume non désorbé à p = 0. MaH 5.
3 *b* : volume non désorbé à p = 0. MaNa 5.

Les courbes de vitesse d'adsorption n'ont pas été reproduites ici ; on signalera simplement que la durée d'atteinte de l'équilibre est toujours très longue (de 30 à 200 heures pour chaque point). La vitesse la plus lente correspond toujours au premier point d'adsorption, les équilibres suivants d'adsorption ou de désorption étant obtenus beaucoup plus rapidement. Le calcul des chaleurs d'adsorption et des énergies d'activation d'adsorption n'a pas été fait, car la technique opératoire utilisée, à savoir la mesure successive des isothermes *sans* dégazage intermédiaire à haute température, laisse chaque fois un certain volume irréversiblement adsorbé sur la surface et ne permet pas l'exploitation quantitative des résultats.

4. Discussion.

Les résultats précédents peuvent être résumés et interprétés comme suit :

1° Au cours de la déshydratation sous vide, deux étapes principales sont marquées dans le processus d'élimination de l'eau. Jusque vers 200-250°, on évacue l'eau d'adsorption ; à partir de 300° environ, la déshydratation s'effectue aux dépens des groupements OH du réseau cristallin de l'argile. Ces conclusions conformes à celles d'auteurs précédents ([1], [7], [15], [16], [17]) attribuent donc à un débouchage de pores la montée initiale de la courbe représentant la surface spécifique en fonction de la déshydratation (fig. 2), et à un frittage de la substance la partie de cette courbe située après le maximum. Il n'en reste pas moins étonnant que la valeur du taux d'eau résiduelle, au maximum de la surface (fig. 3), soit si peu sensible à la durée de l'attaque acide, laquelle est supposée extraire, outre des oxydes métalliques, une quantité appréciable de groupes OH de constitution. D'autre part, la figure 1 *b* ne révèle aucune différence appréciable dans les mécanismes de départ d'eau des trois montmorillonites-H à activation progressive. La figure 1 *c*, au contraire, semble montrer que dans les montmorillonites-Na le départ de l'eau de constitution est d'autant plus facilité que l'attaque acide a été plus sévère.

2° Ainsi qu'il avait été antérieurement signalé par Teichner, les terres activées, neutralisées par la soude, ont des surfaces très inférieures à celles des mêmes substances à l'état acide. Nos résultats complètent ceux de cet auteur en précisant que cette différence subsiste dans tout le domaine des déshydratations (fig. 2). Il est évidemment tentant de voir dans ce phénomène une contribution aux effets d'empoisonnement catalytique bien connus produits par les composés basiques [cf. par exemple, Mills, Bœdeker, Oblad ([18])]. Cette supériorité de surface des montmorillonites-H sur les montmorillonites-Na se manifeste de plus par le fait que, dans le domaine des températures normalement utilisées pour le cracking, la perte d'aire spécifique (par rapport à la surface

maximum) est beaucoup moins importante pour l'argile acide que pour l'argile saturée de soude.

3° Alors que la surface des montmorillonites-Na croît avec l'activation, le contraire se produit pour la surface des montmorillonites-H. Nous ne pouvons pas encore proposer d'explication à ce curieux phénomène, mais il est très probable qu'il faudra la rechercher dans les différences de propriétés que présentent, au point de vue de l'agglomération et de la dispersion, les suspensions d'argiles saturées de différents cations ; l'étude de la variation des propriétés colloïdales de l'argile pendant sa neutralisation par la soude fournira sans doute l'interprétation désirée.

4° Quelle que soit l'activation et quel que soit le cation échangeable, les montmorillonites ont toutes une porosité rassemblée de façon prépondérante dans des pores de 20 Å de rayon, lorsque l'eau d'adsorption a été éliminée et lorsque les OH de réseau n'ont pas encore été atteints.

5° Le « frittage » (déshydratation à 500°) provoque, d'une part l'apparition d'une quantité importante de gros micropores (supérieurs à 100 Å par exemple), d'autre part le rétrécissement du pore le plus fréquent qui passe de 20-21 Å à 16-18 Å, et enfin la disparition des pores les plus petits (en moyenne, la limite inférieure des micropores passe de 10 à 15 Å).

6° La nature du cation et le degré d'activation n'ont aucune influence sur la grosseur du pore le plus fréquent.

7° Mais il existe des pores d'autant plus petits que l'activation a été plus poussée et que l'argile est saturée d'ions H plutôt que d'ions Na.

8° Les mesures d'adsorption d'ammoniac ne sont pas assez complètes pour en tirer des conclusions quantitatives sur l'acidité structurale. On peut simplement dire que, tant au point de vue de l'adsorption totale qu'au point de vue de l'adsorption irréversible, les échantillons étudiés se classent dans l'ordre décroissant attendu : catalyseur HOUDRY, MaH 5, MaNa 5.

A la lumière des conclusions schématiques qui précèdent, il semble que la méthode d'adsorption de l'azote à basse température puisse permettre de pénétrer de façon détaillée dans les évolutions de texture provoquées par le chauffage sous vide, par l'activation acide et par la neutralisation des montmorillonites. Nous attendrons cependant d'avoir obtenu des résultats plus complets avant de tenter l'interprétation à l'échelle moléculaire du mécanisme de ces processus.

BIBLIOGRAPHIE

(1) S. TEICHNER. — *C. R.* (1948), **227**, 427.
(2) S. TEICHNER. — *C. R.* (1950), **231**, 1063.
(3) G. MILLS, J. HOLMES et E. CORNELIUS. — *J. Phys. Coll. Chem.* (1950), **54**, 1170.
(4) J. ESCARD, J. MÉRING et I. PERRIN-BONNET. — *J. Chimie Phys.* (1950), **47**, 234.
(5) J. HOLMES et G. MILLS. — *J. Phys. Coll. Chem.* (1951), **55**, 1302.
(6) THOMAS, HICKEY et STECKER. — *Ind. Eng. Chem.* (1950), **42**, 866.
(7) LOPEZ-GONZALEZ et DEITZ. — *J. Res. Nat. Bur. Stand.* (1952), **48**, 325.
(8) M. W. TAMELE. — *Disc. Farad. Soc.*, 1950, 270.
(9) EMMETT et BRUNAUER. — *J. Am. Chem. Soc.* (1937), **59**, 1553.
(10) THOMPSON, WASHBURN et GUILDNER. — *J. Ph. Ch.* (1952), **56**, 979.
(11) WEAVER et SHEPHERD. — *J. Am. Ch. Soc.* (1928), **50**, 1829.
(12) BRUNAUER, EMMETT et TELLER. — *J. Am. Ch. Soc.* (1938), **60**, 309.
(13) BARRETT, JOYNER et HALENDA. — *J. Am. C. Soc.* (1951), **73**, 373.
(14) MONTARNAL. — *J. Physique* (1953), **14**, 732.
(15) J. ESCARD. — *J. Chim. Phys.* (1950), **47**, 113.
(16) J. ESCARD. — *Trans. Intern. Congr. Soil. Science* (Amsterdam), 1950, **III**, 71.
(17) S. TEICHNER. — *C. R.* (1948), **227**, 292.
(18) MILLS, BŒDEKER et OBLAD. — *J. Am. Ch. Soc.* (1950), **72**, 1554.

DISCUSSION

M. Yves Trambouze. — 1) MM. PERRIN, DE MOURGUES et moi-même avons mesuré la variation de surface des gels mixtes silice-alumine en fonction de la température. Comme M. ESCARD, nous obtenons une courbe présentant un maximum, mais nous n'avons pas trouvé de différences sensibles entre les gels sodés ammoniés ou acides ; il semble donc que les faits observés par M. ESCARD soient spécifiques des argiles et de leur structure bien particulière.

2) L'explication selon laquelle la soude dissout de la silice qui serait ensuite précipitée lors de l'activation me paraît légitime. Il me semble que cela pourrait être démontré en opérant l'échange avec du chlorure de sodium au lieu de soude.

M. Escard. — 1) Un essai de mesure de la quantité d'ions hydrogène superficiels a été fait par les expériences d'adsorption de l'ammoniac rapportées dans le texte de la communication. Ces essais n'ont été que préliminaires à une étude plus poussée et ne sont pas concluants. D'autre part, les capacités totales d'échange des trois échantillons différemment activés n'ont pas été mesurées, par exception, dans cette série, mais Mme MANTIN doit pouvoir donner des indications à leur sujet.

2) Nous n'avons pas encore étudié les produits obtenus par l'échange hydrogène-sodium à l'aide de solutions de chlorure de sodium au lieu de solutions de soude. Cela pourra faire l'objet de recherches ultérieures.

M. Imelik. — Vous avez utilisé la modification proposée par MONTARNAL pour calculer la distribution de taille des pores. Pour avoir encore davantage de précision, il peut être intéressant de calculer la constante *c* de l'équation de BARRETT et COLL pour chaque point de l'isotherme considérée. En outre, dans certains cas, il est possible d'avoir une indication sur l'existence de pores très petits par la comparaison de la surface calculée à partir de la formule B.E.T. et de la surface des pores calculée par la méthode de BARRETT et COLL.

M. Escard. — Dans tous les cas, la surface « BARRETT » et la surface « B.E.T. » concordaient à 10 % près environ, mais la surface BARRETT était toujours supérieure à la surface « B.E.T.»

M. Méring. — Des titrations d'acidité totale effectuées en milieu aqueux indiquent toujours une décroissance de cette acidité. Le minéral activé est donc plus pauvre en hydrogène que le minéral de départ.

M. Schuit. — En connection avec l'adsorption de l'ammoniac, je fais remarquer que l'on a fait, dans notre laboratoire, des expériences comparables sur des catalyseurs de craquage. On a obtenu des résultats analogues à ceux de M. ESCARD et trouvé, de plus, que l'adsorption de l'ammoniac s'accompagne d'une libération d'eau en quantité assez surprenante. Ce phénomène apparaissait même quand les échantillons étaient chauffés dans une atmosphère inerte pendant une semaine à 500° C.

M. Escard. — Nous n'avons pas observé de départ d'eau pendant l'adsorption-désorption de l'ammoniac, mais le dispositif expérimental utilisé, pour ces expériences de dégrossissage du problème, n'aurait de toute manière pas permis de le mettre en évidence.

A ce propos, je voudrais signaler les résultats d'une expérience récente de Mme MANTIN qui expliquent en partie le demi-échec essuyé dans mes essais de différenciation quantitative entre l'acidité structurale accessible des échantillons HOUDRY, MaH5 et MaNa5. Ce demi-échec se manifeste par le fait que, bien que l'adsorption irréversible de l'ammoniac sur ces trois substances classe celles-ci dans l'ordre attendu, les valeurs de cette adsorption ne sont cependant pas assez différentes pour expliquer la non-activité de MaNa5. Mme MANTIN a chauffé à 500° une montmorillonite-H non activée puis l'a immergée dans l'ammoniac liquide. Une désorption sous vide à température ordinaire a ensuite permis de déterminer la quantité d'ammoniac irréversiblement retenu (par dosage de l'azote dans le solide) ; la valeur obtenue est du même ordre de grandeur que la capacité totale d'échange de l'échantillon. Il semble donc que l'ammoniac ait pénétré jusque dans l'intérieur des feuillets et que l'adsorption d'ammoniac ne soit pas une mesure caractéristique de l'acidité superficielle.

RELATION ENTRE L'ACTIVITÉ CATALYTIQUE, LE DEGRÉ D'ATTAQUE ACIDE ET LA NATURE DES CATIONS ÉCHANGEABLES DANS LES MONTMORILLONITES ACTIVÉES

par Mme I. MANTIN et P. BRAUMAN

(Laboratoire Central des Services Chimiques de l'Etat)

Nos expériences avaient pour objet :

1) d'étudier les relations entre l'activité catalytique d'une montmorillonite activée et le degré de son attaque acide ;

2) d'observer les effets du remplacement des ions H par les ions Na ou Ca.

Mode opératoire.

a) *Préparation des catalyseurs.* — Une montmorillonite de CAMP-BERTEAU a été préalablement purifiée par dispersion alcaline et sédimentation. Les observations aux R. X. et au microscope électronique ont montré que l'argile était entièrement débarrassée des impuretés minérales.

Les traitements activants ont été effectués en faisant bouillir 100 g de montmorillonite dans 200cm³ d'acide sulfurique à 45 %. La durée du traitement variait entre dix minutes et deux heures.

Chaque échantillon a été analysé et le taux d'oxydes R_2O_2 extraits déterminé par différence avec la composition de l'argile initiale. Ce taux d'extraction a été pris pour mesure du degré d'attaque du minéral.

Sur chaque échantillon activé on titrait avec précision l'activité totale. Cette mesure servait à préparer les échantillons saturés de Na ou de Ca : il suffisait de faire agir sur la terre activée son équivalent exact de NaOH ou $Ca(OH)_2$.

Les trois séries d'échantillons (M-H, M-Ca, M-Na) ont servi, d'une part, aux mesures de surface spécifique, lesquelles ont été effectuées au laboratoire de M. ESCARD, par la méthode B.E.T., d'autre part, à des observations sur l'activité catalytique.

b) *Mesure de l'activité catalytique.* — Les différents produits ont été classés selon leurs propriétés catalytiques en mesurant à 400° le rendement en benzène obtenu par cracking du cumène, sur des échantillons pesant 2 g après séchage à 115°, et constitués par des granules dont le poids moyen était de 4 mg.

L'alimentation en cumène était assurée par une seringue étalonnée dont le piston était poussé par une vis mue par un moteur synchrone ; ce cumène était vaporisé dans un préchauffeur rempli de billes de verre, puis les vapeurs passaient sur le catalyseur contenu dans un tube laboratoire ; le four, de faible inertie thermique, était réglé en cours d'opération de manière à obtenir, quel que soit l'effet thermique de la réaction, une température moyenne de 400° ± 1°. Les produits de la réaction, condensés dans un réfrigérant étaient recueillis dans un ballon plongé dans de la glace, et les gaz résiduels passaient sur du charbon actif. La somme des produits recueillis représentant 98-99 % du cumène envoyé.

Le tube catalyseur, chargé de granules, était d'abord chauffé douze heures dans l'air à 430°, puis purgé à l'azote à 400° ; on faisait passer le cumène pendant vingt minutes, et on purgeait de nouveau par de l'azote. Enfin, on distillait le benzène dans une petite colonne qui permettait de le séparer à une goutte près, soit 0 g 02. La vitesse de passage du cumène était de 11 g par gramme de catalyseur. Nous n'avons pu mettre en évidence aucun cracking thermique.

On a pris comme mesure de l'activité catalytique la quantité de benzène fourni par 100 g de cumène.

Résultats.

I) *Effet de la durée d'activation.* — Sur la figure 1 sont portés *(en fonction de la durée d'activation)*, d'une part, les taux d'oxydes extraits, d'autre part, le rendement en benzène obtenu avec les échantillons *acides.* La courbe d'extraction (courbes en traits pleins) met en évidence les phénomènes d'échange d'oxydes entre le silicate et le bain activant (cet échange se manifeste par deux minima aigus à 40 et 70' d'activation). Chaque retour de Al^2O^3 et de MgO s'accompagne d'une reconstitution de la structure du minéral primitif, reconstitution parfaitement visible sur les diagrammes de R.X. Ce phénomène d'échange a déjà été observé en d'autres circonstances [1].

Le parallélisme entre l'activité catalytique et le taux d'oxydes extraits est assez étroit : le retour des

oxydes dans la phase solide reconstitue une structure très proche de celle du minéral et l'activité catalytique décroît.

Ce parallélisme entre les deux courbes disparaît pour les activations de longue durée supérieures à 80′ ; le résidu de l'attaque acide est alors constitué en majeure partie de silice amorphe à peu près inactive.

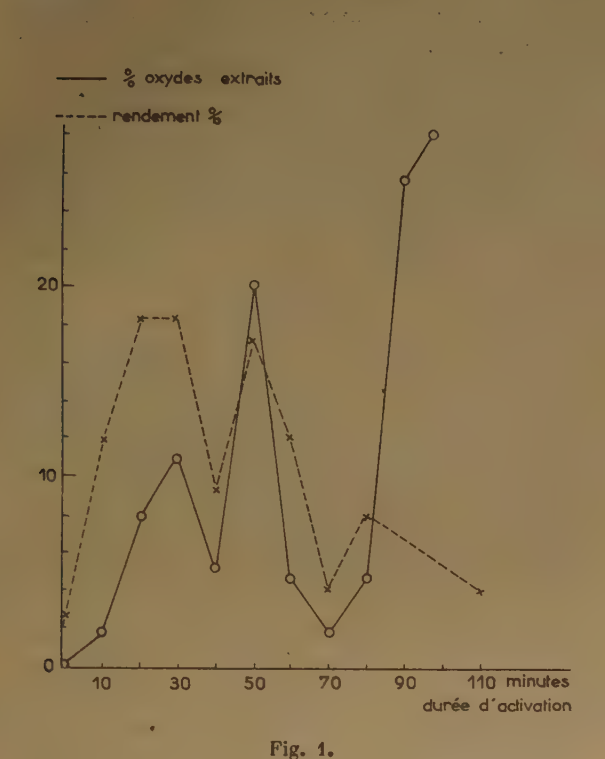


Fig. 1.

II) *Effet de la neutralisation de l'acidité libre.*

a) *Remplacement de H par Na.* — Ce remplacement a pour conséquence de faire tomber le rendement en benzène à une valeur très faible (de l'ordre de 1 %), d'ailleurs indépendante du degré d'activation. Ce résultat concorde avec ce qui a été observé sur les catalyseurs synthétiques de cracking silice-alumine ([2], [3]).

b) *Remplacement de H par Ca.* — Ce remplacement produit une certaine décroissance de l'activité catalytique mais cette décroissance est faible comparée à la chute brutale provoquée par la substitution Na → H.

Les résultats sont représentés sur la figure 2. En abscisse sont portés les taux d'oxydes extraits, en ordonnée le rendement en benzène pour les catalyseurs acides et pour les catalyseurs saturés de Ca. Sur le même graphique sont portées les surfaces spécifiques des deux groupes de catalyseurs.

On peut faire les remarques suivantes :

1) On observe un certain parallélisme entre les courbes d'activité des catalyseurs acides et celles relatives aux catalyseurs saturés de Ca.

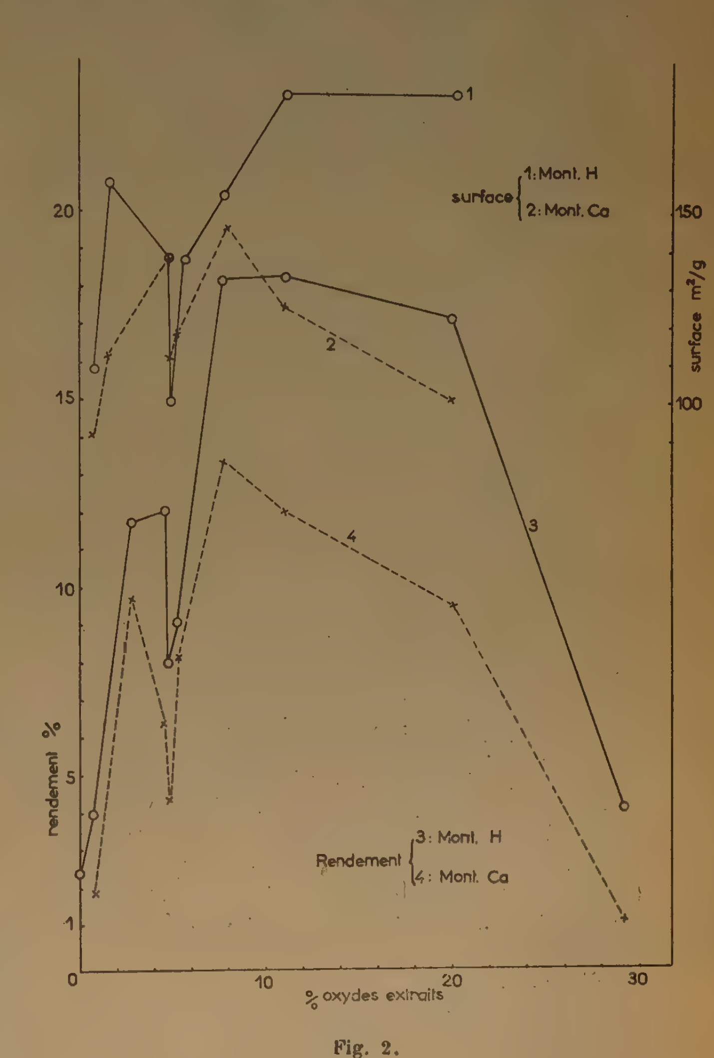


Fig. 2.

2) De même pour chaque groupe de catalyseurs il y a parallélisme entre la courbe du rendement et celle de sa surface spécifique. Les minima aigus communs aux quatre courbes au voisinage du taux d'extraction de 5 % correspondent aux structures reconstituées par le retour d'oxydes dans la phase solide (phénomène signalé plus haut).

Le parallélisme entre le rendement et la surface disparaît dans l'extrémité droite du graphique

comme dans le cas de la figure 1. La silice amorphe —, résidu de l'activation —, possède une surface considérable mais n'est pas catalytiquement active.

3) Bien que les courbes aient la même allure il n'y a pas proportionnalité entre le rendement et la surface spécifique. On ne doit pas oublier que les chiffres de rendement en benzène pris pour caractériser l'activité catalytique ne sont pas exactement proportionnels à l'activité vraie. Ils constituent plutôt un repérage qu'une mesure. D'autre part la surface spécifique mesurée par la méthode B.E.T. est la résultante de deux surfaces : celle du minéral activé et celle de la silice amorphe, résidu de l'attaque acide, toujours présente dans les échantillons activés.

4) Les remarques précédentes conduisent à admettre que la décroissance de l'activité observée sur les catalyseurs saturés de Ca, résulte principalement de la décroissance des surfaces accessibles. A la température de la catalyse (400°) se produit une certaine réduction de l'accessibilité de la masse (phénomène de frittage). Cette réduction doit certainement être influencée par la nature du cation. Les cations Ca ne peuvent donc pas être considérés comme poison du catalyseur. Ce résultat est en désaccord avec les observations faites sur les catalyseurs synthétiques([2]) silice-alumine. Ce désaccord est dû sans doute à ce que la structure de ces catalyseurs synthétiques est assez éloignée de celle de la montmorillonite.

Conclusions.

1) L'essentiel de nos résultats est de montrer que la terre activée saturée d'un cation divalent conserve une large fraction de son activité catalytique. La présence de l'acidité protonique libre n'est donc pas indispensable à la catalyse de la réaction étudiée.

2) L'analogie du comportement des cations H et Ca a déjà été observée dans la fixation sur la montmorillonite de molécules organiques polaires ([4]). Dans le cas de cette fixation l'ion Na joue également le rôle d'inhibiteur.

3) Il semble que, aussi bien dans le phénomène d'adsorption des molécules polaires que dans celui de catalyse, le rôle actif est joué par les cations. L'aptitude à jouer ce rôle doit dépendre de la « mobilité » du cation, c'est-à-dire de sa tendance à se détacher du feuillet de l'argile pour venir s'incorporer dans la couche organique adsorbée. La mobilité du proton est une propriété de ce cation. Celle du Ca est certainement acquise au contact de la montmorillonite ; on ne doit pas oublier en effet que les feuillets de montmorillonite sont porteurs de charges négatives monovalentes (points de substitution Mg → Al) qui ne peuvent être neutralisées *localement* que par les cations monovalents. Une neutralisation *locale* est toujours impossible pour un cation polyvalent tel que Ca^{++}. Ce cation doit donc posséder une forte tendance à se décrocher du feuillet de montmorillonite ([5]).

BIBLIOGRAPHIE

(1) H. Perperot, E. Cheylan, A. Fleury-Larsonneau, M. Dode, J. Mering et M. Mathieu. — *Mémorial des Services Chimiques*, 1944, t. 31, p. 332.

(2) A. P. Ballod, I. V. Patsevitch, A. S. Feldman et A. V. Frost. — *Doklady Akad. Nauk U.R.S.S.*, (1951), **78**, 509-12.

(3) Oblad-Milliken-Mills. — *Rev. Inst. du Pétrole*, n° 10, Vol. VI, oct. 1951.

(4) R. Glaeser. — *Thèse*, Paris, juin 1953.

(5) J. Mering et R. Glaeser. — *Bull. Soc. Min.*, sous presse.

DISCUSSION

M. Yves Trambouze. — Je suis d'accord avec les auteurs sur le comportement du calcium, mais il me semble que c'est là l'action d'un poison partiel, la mobilité des ions calcium libérant momentanément des charges et permettant la réaction. D'ailleurs, l'activité de MaCa est nettement inférieure à celle de Ma-H, bien que supérieure à celle de Ma-Na.

M. Méring. — 1) Il me semble difficile de considérer comme « poison » le cation calcium qui, dans les conditions de saturation totale de l'acidité du catalyseur, ne réduit l'activité de celui-ci que de 40 à 50 %. La décroissance parallèle de la surface B.E.T. conduit à attribuer cette réduction d'activité à un effet secondaire (frittage) accru à la température de la réaction.

2) Ce point de vue étant admis, on doit souligner l'analogie étroite de comportement des trois cations Na, H, Ca, d'une part, dans la catalyse du cracking du cumène, d'autre part dans la stabilisation des couches organiques de solvatation de la montmorillonite (réf. 4 de la communication de Mme Mantin et M. Brauman). Dans les deux cas, le cation sodium est inhibiteur, mais la présence d'une acidité libre n'est pas nécessaire : ce qui importe, à notre avis, c'est la capacité du substrat d'émettre des charges positives mobiles dans les couches organiques sorbées.

3) La mobilité d'un cation divalent résulte de ce qu'il ne peut pas neutraliser *localement* la totalité des défauts de charge positive créés par les substitutions magnésium → aluminium dans les positions hexa-coordinées de la structure de la montmorillonite. Ces substitutions étant réparties au hasard, on calcule aisément la possibilité pour un cation divalent de trouver une position au voisinage immédiat de deux aluminium substitués (et, par conséquent, de neutraliser localement les deux défauts de charge). Pour le minéral utilisé au laboratoire, cette probabilité est de 0,3. Nous avons vérifié (réf. 5 de la communication de Mme Mantin et M. Brauman) que dans le minéral à saturation bi-ionique (fCa, $(1 - f)$Na), le cation calcium se comporte comme le sodium aussi longtemps que f reste inférieur à 0,3. Passé ce taux critique, la stabilité des couches moléculaires de solvatation subit un accroissement soudain.

4) Le fait que le cation calcium agit en « poison » sans les gels silice-alumine ne contredit pas notre conception. Dans ces catalyseurs, les défauts de charges positives résultent des substitutions aluminium → silicium dans les positions tétra-coordinées. La répartition spatiale de ces positions est favorable à la neutralisation *locale* par des cations divalents.

PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS D'ALUMINES AMORPHES

par B. IMELIK, M. V. MATHIEU, M. PRETTRE et S. TEICHNER
(Faculté des Sciences de Lyon, Laboratoire de Chimie Industrielle
Faculté des Sciences de Paris, Laboratoire de Chimie Générale)

SOMMAIRE

Divers auteurs ont signalé l'obtention par voie aqueuse d'alumines anhydres qualifiées « alumines amorphes » parce qu'aucune structure cristalline n'y est décelable aux rayons X. L'étude systématique des principales méthodes de précipitation de l'alumine en milieu aqueux a permis de définir les conditions d'obtention de solides exempts de toute phase cristallisée d'hydrate d'alumine. Mais de tels solides renferment toujours des doses notables d'anions autres que OH^- et O^{2-}. Les opérations d'épuration toujours très longues en phase aqueuse entraînent une recristallisation progressive. Par contre, des traitements en milieu alcoolique réalisent une purification rapide et complète tout en ne modifiant pratiquement pas le caractère amorphe du solide. De même, si l'hydrolyse d'alcoolates d'aluminium conduit à un mélange de bayérite et de boehmite, l'action de la vapeur d'eau sur le méthylate d'aluminium fournit un solide très divisé, exempt de structure X, dont la teneur en eau varie avec la température du traitement. La dissociation thermique de ce méthylate fournit une alumine anhydre également amorphe. Les textures de ces divers solides et leur évolution en fonction de traitements thermiques déshydratants ont été examinées.

Si quelques catalyseurs n'ont pas besoin d'avoir une grande surface pour influencer efficacement des évolutions chimiques, une augmentation de cette surface favorise cependant presque toujours l'action d'interface des solides. Les conditions d'utilisation des adsorbants et catalyseurs imposent à la dimension linéaire moyenne des grains individualisables par granulométrie, des limites assez strictes, le plus souvent quelques dizaines de microns ou quelques millimètres selon que le solide est employé en lit fluidisé ou en lit fixe. A des dimensions de cet ordre correspondraient, pour des grains compacts, des surfaces de beaucoup inférieures (quelques dm^2/g en catalyse fluide) à celles habituellement réalisées et souvent même strictement indispensables (5 ou 10 à 200 ou 500 m^2/g).

Les grains d'adsorbants et catalyseurs doivent donc avoir une surface incomparablement plus élevée que la « surface géométrique », définie par leurs dimensions et leur forme. Pour assurer au solide les qualités physico-chimiques requises, il faut que les grains soient *lacunaires*, c'est-à-dire constitués par de très petits fragments de matière compacte réunis en agrégats, dont la nature peut être très variée : solides divisés, solides poreux, solides interstratifiés, etc...

L'un des objectifs essentiels des méthodes d'élaboration des adsorbants et catalyseurs est précisément de réaliser une texture lacunaire aussi développée que possible et nombre de procédés mis au point empiriquement permettent d'obtenir ce résultat de manière plus ou moins satisfaisante. Des techniques sûres sont maintenant capables de fournir des indications précises sur la texture des solides : surface spécifique, taille des particules, volume des pores, courbe de répartition d'une dimension caractéristique (souvent appelée rayon) de ces pores. Elles guident efficacement aussi bien les travaux effectués en vue de préciser les effets de méthodes déjà connues de préparation, que les efforts tentés pour améliorer ces procédés en augmentant la porosité et la surface par exemple, dans le but d'accroître l'activité spécifique d'un solide.

Toutefois, le nombre élevé de discontinuités de la matière compacte dans l'unité de volume entraîne une désorganisation plus ou moins complète de la structure du solide et l'identification des phases par les méthodes usuelles, la diffraction des rayons X par exemple, peut alors présenter beaucoup de difficultés. De plus, les états de cristallisation défectueuse des solides dont la limite est *l'état amorphe*, sont encore trop peu connus pour qu'on puisse en tirer des renseignements ou des suggestions valables concernant l'activité spécifique du solide catalyseur ou adsorbant. Force est alors de constater la désorganisation de la structure des solides mis en œuvre, sans pouvoir toujours préciser le nombre et les caractéristiques des phases présentes. Mais quiconque se préoccupe d'étudier soit une activité d'interface, soit les facteurs favorisant une telle activité, ne saurait se contenter d'une définition aussi vague et doit tenter d'aboutir à une description plus positive du solide examiné. Les travaux antérieurs de BLANCHIN, PETITJEAN et deux d'entre nous (1) avaient précisé dans quelles conditions les hydrates d'alumine cristallisés fournissent par déshydratation partielle ou pratiquement complète des adsorbants et catalyseurs. La nature des phases constituant ces solides actifs, la texture poreuse de chacun d'eux, avaient été précisées. Il était nécessaire d'étendre les investigations aux alumines hydratées « amorphes », « gélatineuses » ou « mal organisées » assez fréquemment mentionnées dans la littérature. C'est à cette tâche qu'ont été

consacrés les travaux résumés dans le présent mémoire.

Bohm ([2]) semble être le premier à avoir signalé l'obtention d'une phase très mal cristallisée en faisant agir l'ammoniaque sur une solution froide de chlorure d'aluminium. Weiser et collaborateurs ([3]) ont précipité l'alumine de solutions de nitrate, sulfate et chlorure d'aluminium au moyen d'une base minérale en se fixant différents pH de fin de précipitation. Seul le solide obtenu à partir du sulfate en arrêtant l'addition de base à pH 5,5, accuse aux rayons X la présence d'un sel basique. Avec les deux autres sels, les précipités formés au même pH sont des gels amorphes ayant une teneur plus ou moins forte en anions Cl^- ou NO_3^-. Les rayons X ne révèlent cependant pas la présence d'un sel basique cristallisé dans ces gels. Les auteurs en concluent que s'il existe un tel sel dans leurs gels, ou bien il est amorphe, ou bien sa concentration est trop faible pour qu'il soit décelable par diffraction X.

Funaki ([4]) et G. S. Jdanov ([5]) mentionnent que les solides initialement mal cristallisés obtenus par précipitation d'ions Al^{3+} en milieu ammoniacal, se transforment progressivement en boehmite puis en bayérite quand on les maintient en contact avec les eaux-mères à la température ordinaire.

Terem ([6]) a étudié les précipités formés par action de l'ammoniaque sur une solution de nitrate d'aluminium. Ce ne sont pas des hydrates d'alumine de formule stoechiométrique. Ils sont mal cristallisés et renferment des ions nitrate correspondant à une teneur d'au moins 12 % en $(NO_3)_3Al$.

Calvet et collaborateurs ([7]) signalent également la formation de gels amorphes riches en anions du sel d'aluminium mis en œuvre, quand la précipitation est faite à un pH peu élevé. Ils constatent que le degré d'organisation s'améliore en même temps que la teneur en anions étrangers décroît, au fur et à mesure que le pH de fin de précipitation est fixé à une valeur plus forte.

Sur la base de ces observations, nous avons entrepris une étude systématique des solides obtenus par insolubilisation en milieu aqueux des ions Al^{3+} au moyen de l'ammoniaque, ainsi que des évolutions subies par ces solides au cours d'opérations de purification comme du fait de traitements thermiques déshydratants. L'objectif immédiat de cette étude était de définir des conditions permettant l'obtention de gels amorphes ou mal organisés formés d'alumine *pure*, c'est-à-dire exempte d'anions du sel d'aluminium employé. Les difficultés rencontrées dans toutes les tentatives faites pour éliminer ces anions sans provoquer une réorganisation structurale des gels, nous ont amenés à abandonner les méthodes d'élaboration ou de purification en phase aqueuse pour opérer dans des solvants organiques. Il nous a été alors possible d'obtenir très simplement et de manière rigoureusement reproductible des solides à texture poreuse très développée uniquement constituée par de l'alumine pure (hydratée ou anhydre). Les examens de ces solides par diffraction X comme par spectrophotométrie infra-rouge, imposent de les appeler « alumines amorphes ».

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Comme on le verra plus loin, presque tout détail, en apparence négligeable, du mode d'élaboration d'un gel en milieux aqueux, par exemple la durée d'un contact du solide avec une phase aqueuse (eaux-mères, eau de lavage), influe nettement sur la composition chimique et sur l'état d'organisation du solide. Il importe donc de décrire assez minutieusement la méthode de préparation des gels. Un litre de solution de nitrate d'aluminium contenant 21 g d'ions de ce métal est additionné à froid d'ammoniaque 10 M en brassant vigoureusement le mélange. Quel que soit le pH final de précipitation, l'addition d'ammoniaque se fait à un débit tel que la précipitation dure une heure. Le précipité est immédiatement centrifugé puis soumis à une série de lavages à l'eau distillée, chaque lavage étant suivi d'une centrifugation. Les lavages cessent quand la dernière eau de lavage n'accuse plus la présence d'ions HN_4^+ au réactif de Nessler, ce qui nécessite généralement huit lavages exigeant chacun un litre d'eau pour un précipité de quelques dizaines de grammes. Chaque lavage dure environ 30 minutes, 10 à 15 minutes d'agitation du précipité avec l'eau, 5 minutes de centrifugation à 4.500 t/m. et quelques 10 minutes pour l'arrêt de la centrifugeuse. Les gels sont alors séchés à l'étuve à 70° puis conservés à la température ordinaire en atmosphère d'humidité constante (43 %).

La surface spécifique de ces gels et de leurs produits de dissociation thermique plus ou moins complète a été déterminée par la méthode Brunauer, Emmett et Teller ([8]) qui est fondée sur l'isotherme d'adsorption d'azote à — 195°.

Les solides dits amorphes donnent des diagrammes de diffraction X où ne s'observe qu'un petit nombre — généralement moins de trois — anneaux larges se situant le plus souvent aux faibles angles de diffraction. Il est donc préférable d'employer une radiation de grande longueur d'onde. Un rayonnement strictement monochromatique est indispensable à une étude quantitative du solide amorphe. Toutefois un rayonnement monochromatisé par un simple filtre peut suffire à identifier des phases présentant une structure plus évoluée que celle du solide réellement amorphe. C'est le cas de la plupart des solides préparés au cours des travaux résumés ici, ce qui a permis

l'emploi de cette technique plus simple dont les détails, notamment le procédé de montage des échantillons évitant la diffusion par le support, ont été précisés antérieurement ([1], [9]). Cependant, chaque fois que cela parut nécessaire, les diagrammes ont été obtenus avec un rayonnement strictement monochromatique fourni par le dispositif de GUINIER en montage symétrique ([10]).

L'exposé des résultats de la diffraction X par les solides amorphes présente des difficultés particulières. Les reproductions photographiques des clichés posent alors des problèmes de typographie rarement solubles de manière satisfaisante. Les courbes microphotométriques de ces clichés enregistrent difficilement certains détails qui n'échappent pas à la simple observation visuelle, bien que ces défaillances d'appareillage soient minimisées par l'emploi d'émulsions à grains fins développées dans des conditions appropriées. Restent les descriptions : indication des distances moyennes des anneaux, intensités relatives, remarques sur l'aspect particulier de chaque anneau. Tout cela demeure qualitatif et subjectif, donc s'oppose à une confrontation précise des résultats obtenus par divers auteurs. Seule la technique d'enregistrement électronique au moyen d'un compteur GEIGER-MÜLLER apporterait la solution satisfaisante. Faute d'avoir pu y recourir, les diagrammes de nos gels sont décrits aussi exactement que possible et les principaux types de clichés reproduits.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés entre 6 et 14 microns au moyen d'un spectrophotomètre BECKMANN I.R. 2 et un enregistreur BROWN. Il a été fait appel à la méthode des poudres développée par LECOMTE ([11]). Le solide à examiner, finement broyé au mortier d'agathe, est étalé à l'aide d'un tamis n° 270 en une couche très fine et aussi régulière que possible entre deux lames de sel gemme qui sont interposées sur le trajet lumineux entre le collimateur et la fente d'entrée du spectrographe.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Un premier groupe d'expériences a eu pour but de définir, sur la base des travaux antérieurs mentionnés ci-dessus, les conditions opératoires susceptibles de fournir des gels d'alumine mal organisés ou amorphes. Nous nous sommes préoccupés ensuite de préciser la composition et les propriétés de ces gels. Les indications ainsi recueillies nous ont alors amenés à procéder d'une part à des purifications en milieu alcoolique, d'autre part à des préparations d'alumines en milieu non aqueux.

I ALUMINES PRÉPARÉES EN MILIEU AQUEUX

Comme on va le confirmer, deux paramètres influent plus que tous autres sur l'état d'organisation, la composition chimique et la texture des alumines précipitées d'une solution aqueuse d'un sel d'aluminium. Ce sont le pH auquel est volontairement limitée la précipitation, et la durée du lavage. Des traitements thermiques identiques de ces alumines mettent de plus en plus en évidence des caractères liés à la structure initiale.

A. Influence du pH.

Précipités puis lavés dans les conditions précisées précédemment, quatre gels ont été obtenus en arrêtant la précipitation aux pH de 5,1, 7,1, 8,0 et 9,1. Leur composition chimique (teneur molaire en ions NO_3 et en eau du gel conservé en atmosphère conditionnée) et leur surface spécifique sont données dans le tableau I.

TABLEAU I

pH de fin de précipitation	Composition chimique		Surface (m^2/g)
	N_2O_5/Al_2O_3	H_2O/Al_2O_3	
5,1	0,39	4,3	0
7,1	0,24	3,7	0
8,0	0,1	3,3	180
9,1	0,00	3,3	190

Dans ce tableau, une valeur nulle de la surface caractérise un solide non justiciable de la méthode B.E.T. employée, c'est-à-dire une surface spécifique nettement inférieure au m^2/g.

Après séchage à 70°, le solide obtenu à pH 5,1 a un aspect vitreux assez analogue à celui de certains gels de silice. Le gel préparé à pH 7,1 est déjà moins translucide, et les deux autres sont formés de grains blancs opaques.

Comme l'avaient déjà observé CALVET et collaborateurs ([7]), nous avons constaté que les gels précipités en milieu acide sont amorphes aux rayons X. Toutefois, la structure de nos produits ne concorde pas toujours avec celle du « gel ammoniacal amorphe » étudié par ces auteurs. Cela ne saurait surprendre puisque de tels gels s'altèrent rapidement au contact de l'eau et qu'en conséquence la structure dépend de la durée de tels contacts.

Le gel précipité à pH 7,1 est beaucoup mieux organisé que celui obtenu à pH 5,1. Il contient de la pseudo-boehmite *b* assez mal cristallisée et une seconde phase caractérisée par une raie très intense à 11,8 Å et une raie plus faible à 5,8 Å. Dans la figure 1, le premier cliché reproduit est celui obtenu pour ce gel avec le rayonnement du cuivre monochromatisé

par un filtre de nickel (*). On observe sur ce cliché une diffusion continue qui s'étend du centre du diagramme jusqu'à l'emplacement de la raie 120 de la boehmite. D'autre part, la première raie de la pseudo-boehmite *b* (3,2 Å) est élargie par rapport aux autres raies de cette phase.

Les gels obtenus en milieu alcalins sont essentiellement constitués par des hydrates cristallisés. A pH 8, le solide est un gel de boehmite (ou pseudo-boehmite *a)* et à pH 9,1 c'est un mélange de gel de boehmite et d'un trihydrate, très probablement de la bayérite. Seuls ces deux gels ont une surface spécifique importante, indice certain de nombreuses discontinuités dans les particules les constituant. Seul le second est constitué uniquement d'alumine et d'eau.

Il se confirme donc (cf. CALVET et coll., *l. c.*) que les solides les plus mal organisés sont obtenus aux pH peu élevés. Mais leur teneur en anions étrangers est très importante. Cette teneur diminue quand s'élève le pH final en même temps que le degré d'organisation s'améliore. Il semble impossible d'obtenir un gel d'alumine pure tant que le pH final est volontairement limité en-dessous de 9. Cette valeur correspond du reste à la fin de la variation rapide du pH qu'entraîne la réaction entre nitrate d'aluminium et ammoniaque.

B. Influence des lavages.

D'une préparation à l'autre, la structure des gels précipités à pH 5,1 présente des différences notables. Ce résultat doit être rapproché des observations antérieures sur le vieillissement rapide de ces gels maintenus au contact des eaux mères ([4], [5]) ou de solutions aqueuses ([12]). Il nous a donc paru nécessaire d'examiner l'évolution de notre gel précipité à pH 5,1 au cours de lavages successifs identiques à ceux constituant le traitement habituel de tous nos précipités. Les effets de ces lavages sur le pH des eaux de lavage et la composition chimique du gel sont résumés dans le tableau II. Le pH des eaux de lavage tend vers une limite qui est celui de l'eau distillée non privée de gaz carbonique. La teneur du solide en ions nitrate diminue d'abord fortement au cours des premiers lavages puis tend à se stabiliser aux alentours de la composition 0,1 N_2O_5/Al_2O_3. Il est tout à fait plausible que la limite de l'échange entre anions nitrate et hydroxyle soit définie par le pH de l'eau de lavage utilisée.

(*) La raie située à 12 Å environ est à peine visible sur le cliché reproduit comme sur les autres clichés de la même figure. Cette raie a été mesurée avec une chambre de 78 mm de rayon en utilisant le rayonnement Kα du cuivre obtenu par un monochromateur à cristal courbe.

TABLEAU II

Nombre de lavages	pH des eaux de lavage	Composition chimique	
		N_2O_5/Al_2O_3	H_2O/Al_2O_3
5	4,8	0,43	3,35
11	4,8	0,31	3,15
17	5,0	0,23	3,05
23	5,0	0,20	3,05
29	5,0	0,19	3,6
35	5,25	0,155	3,2
41	5,5	0,145	3,5
47	5,5	0,128	3,6
53	5,5	0,113	3,1

L'évolution cristalline provoquée par ces opérations de lavage et épuration est importante et assez complexe. En gros, elle se traduit par la disparition de la phase amorphe et l'apparition de phases de mieux en mieux organisées. C'est ce que montrent clairement les diagrammes 2, 3 et 4 reproduits sur la figure 1.

Dans le cliché 2 concernant le gel ayant subi cinq lavages, s'observe une raie très intense à 11,6 Å environ, une autre raie moins intense et élargie à 5,8 Å, des bandes de diffraction dont les bords correspondent aux emplacements des raies de la boehmite, et enfin une raie à 1,45 Å, distance réticulaire correspondant à la raie 002 de la boehmite. Après onze lavages (cliché 3) les deux premières raies se sont légèrement déplacées vers les angles plus petits. On distingue bien deux raies situées à l'emplacement des raies 002 et 200 de la boehmite. A l'emplacement des raies 031 et 120 de cet hydrate, les bandes de diffraction sont renforcées.

A partir de l'échantillon ayant subi 23 lavages (cliché 4), la pseudo-boehmite *b* apparaît. Cependant, la raie à 12 Å environ est encore visible alors que celle à 5,8 Å a disparu. La diffusion continue persiste depuis le centre du diagramme jusqu'à la raie 3,2 Å de la pseudo-boehmite ainsi que dans la zone comprise entre les raies 2,35 et 1,85 Å de cette combinaison, ce qui indique la persistance de matière désorganisée. Au cours des lavages ultérieurs, la structure de la pseudo-boehmite *b* s'affirme. En même temps s'observe un affaiblissement progressif de la diffusion continue et de l'équidistance à 12 Å environ.

La description précédente de l'évolution structurale résultant des lavages risque de donner l'impression que cette évolution aurait un certain caractère de discontinuité. Il importe de préciser donc que l'organisation progressive ne se fait nullement par étapes mais de manière continue. Si les divers stades

décrits ci-dessus se retrouvent d'une série de préparations à une autre, le nombre de lavages nécessaires pour aboutir à l'un des échantillons donnant un diagramme identique à tel de ceux reproduits sur la figure 1, est sujet à variations.

Il est manifeste que les résultats résumés jusqu'ici ont un caractère commun à toute investigation préliminaire, ce qui suffit à interdire toute conclusion définitive. Il est néanmoins indispensable d'accorder un intérêt particulier à certaines observations faites. Les raies à 11,8 et 5,8 Å apparaissent au début des lavages et disparaissent ensuite. Ces raies se retrouvent pour le gel précipité à pH 7,1 (cliché 1) qui présente beaucoup de similitude avec le gel précipité à pH 5,1 puis soumis à 17 lavages. On peut penser que ces deux raies traduisent une organisation particulière dont des lavages répétés entraînent la disparition. Nous avons l'impression que cette évolution structurale de nos gels au contact de l'eau pourrait être une cristallisation bidimensionnelle comme celles que Feitknecht et son école [13] ont observée pour certains hydroxydes et sels basiques.

C. Evolution des gels au cours de traitements thermiques.

De nombreux travaux ont établi que les solides engendrés par un traitement thermique donné des divers hydrates d'alumine cristallisés présentent une composition chimique, une structure et une texture qui dépendent nettement de la nature et du degré de cristallinité de l'hydrate de départ. Il était donc utile de faire subir aux gels étudiés ici des traitements analogues et d'en examiner les effets. La comparaison de ces effets avec ceux antérieurement observés pour les hydrates cristallisés ne peut manquer, soit de mettre en lumière des analogies, soit de souligner des différences dans le comportement thermique. Il va de soi qu'aucune comparaison n'est valable si les traitements thermiques ne sont pas rigoureusement les mêmes pour tous les produits examinés. Pour des raisons développées dans des publications antérieures [1] nos gels ont été soumis à une succession de chauffages isothermes à des températures croissantes, chaque chauffage ayant lieu sous vide et jusqu'à poids constant (thermogravimétrie sous vide à vitesse infiniment lente de montée de température). Le tableau III donne les compositions chimiques (toujours exprimées en rapports molaires) et les surfaces spécifiques déterminées au terme de chaque chauffage isotherme de trois gels précipités respectivement à pH 5,1, 7,1 et 9,1. Sur le même tableau figurent les effets d'un traitement thermique analogue, mais sous la pression atmosphérique, du nitrate d'aluminium dont la composition initiale (1re et 2e lignes du tableau) a par contre été définie avant et après avoir été maintenu sous vide à 20° jusqu'à poids constant.

Le gel vitreux précipité à pH 5,1 n'acquiert une surface mesurable que lorsque le traitement lui a fait perdre sensiblement tous ses anions étrangers et presque toute l'eau qu'il renfermait. Encore cette surface est-elle très limitée et ne correspond qu'à une porosité très faible du solide final obtenu à 500°. Il faut noter de plus qu'à l'opposé de tous les hydrates d'alumine cristallisés, la déshydratation complète n'est pas achevée à 500° C. Ce gel se différencie donc nettement de toutes les alumines hydratées étudiées antérieurement dans les mêmes conditions [1].

Il est d'autre part curieux de constater que le nitrate d'aluminium hydraté cristallisé est susceptible d'engendrer plus aisément au cours du même

Tableau III

Echantillons	Températ. °C	Composition		Surface (m²/g)
		N_2O_5/Al_2O_3	H_2O/Al_2O_3	
Nitrate d'Al.	A	2,95	19	
	20	2,95	11	0
	110	0,6	3,7	0
	200	0,16	2,6	0
	300	0,07	0,1	10
	400	0,01	0,0	60
	500	0,00	0,0	60
Gel à pH 5,1	A	0,39	4,3	
	20	0,39	3,2	0
	110	0,39	2,6	0
	200	0,23	0,75	0
	300	0,05	0,7	10
	400	0,02	0,55	18
	500	0,00	0,3	25
		Matières volatiles %		
Gel à pH 7,1	A	46,5		
	20	40,0		0
	110	34,4		0
	200	26,0		0
	300	16,6		110
	400	1,8		235
	500	0,1		300
		H_2O/Al_2O_3		
Gel à pH 9,1	A	3,3		
	20	2,51		190
	110	2,16		205
	140	1,96		215
	170	1,1		350
	200	0,8		390
	300	0,5		430
	400	0,2		420
	500	0,0		390

A : composition en atmosphère conditionnée.

traitement thermique une alumine anhydre à texture poreuse plus développée. La décomposition est pratiquement achevée dès 400° et la surface spécifique est alors triple de celle du solide fourni par le gel obtenu à pH 5,1.

Sous l'action de la température, le gel précipité à pH 7,1 subit une évolution texturale assez comparable à celle du gel obtenu en milieu acide. Mais cette évolution conduit, dès 500°, à une alumine à peu près anhydre et pure dotée d'une surface spécifique importante. Elle doit donc être rapprochée de celle observée antérieurement pour les solides résultant de la dissociation thermique d'un gel microcristallin de boehmite [1].

Le gel précipité à pH 9,1 est constitué essentiellement de boehmite et d'un trihydrate. Comme le gel de boehmite déjà cité, il possède une assez grande surface avant tout traitement thermique. Les travaux en cours de deux d'entre nous sur les mélanges de bayérite et de boehmite [14] tendent à attribuer cette surface à la seule phase boehmite, mais dans le cas du gel à pH 9,1 la surface spécifique est deux fois plus grande que celle calculée d'après la teneur en monohydrate (30 à 40 %) et la surface d'un gel uniquement formé de boehmite ; force est donc d'admettre de nombreuses discontinuités dans les particules constituant notre produit. Comme lors de la déshydratation de l'hydrargillite ou celle de la bayérite, la surface du présent gel augmente fortement lors de chauffages prolongés sous vide entre 140 et 200° et elle passe par un maximum (430 m^2/g) pour une composition chimique voisine de 0,5 H_2O/Al_2O_3. Par contre, comme pour l'ancien gel de boehmite, cette surface ne diminue que peu quand la déshydratation s'achève. L'évolution texturale est bien celle prévue pour un mélange de boehmite microcristalline et d'un trihydrate en cristaux de surface spécifique très faible, mais les surfaces mesurées dans le cas présent restent toujours très supérieures à celles des solides engendrés par dissociation thermique de tels mélanges.

Les gels amorphes obtenus par voie aqueuse ont donc une plus grande stabilité thermique que les gels mieux organisés. Ils sont incapables d'engendrer par traitement thermique des solides à texture poreuse très développée. Mais il s'agit de gels « impurs », riches en anions NO_3^- et il convient maintenant de chercher une réponse à la question suivante : est-ce la présence de ces ions étrangers qui conditionne la structure amorphe comme la stabilité thermique accrue des gels d'alumine ?

II. ALUMINES PURIFIÉES EN MILIEU ALCOOLIQUE

Pour obtenir une réponse valable à cette question, il était nécessaire soit de purifier les gels précipités à un faible pH en milieu aqueux, mais en abandonnant les lavages à l'eau à la fois inefficaces et destructeurs de la structure amorphe, soit de préparer des alumines hydratées amorphes pures par une voie tout à fait différente de celle suivie par nos prédécesseurs. Nos efforts se sont portés simultanément dans ces deux directions.

C'est dans la seconde que l'un de nous [15] rencontra d'abord le succès en préparant des hydroxydes et oxydes amorphes à partir d'alcoolates des métaux correspondants, en prenant la précaution de ne jamais utiliser une phase aqueuse comme milieu réactionnel. Ce résultat nous a incité à soumettre notre gel vitreux amorphe préparé en phase aqueuse à des purifications en milieu alcoolique.

Un gel précipité à pH 5,1 et lavé à l'eau comme précédemment est lavé deux fois à l'alcool méthylique dans le but essentiel d'éliminer le mieux possible l'eau d'adsorption et de gonflement. Il est ensuite traité par une solution N/10 de potasse dans le méthanol (1 litre de solution pour 15 gr. de gel sec) durant huit heures. Le nitrate de potassium formé est extrait au soxhlet par le méthanol anhydre. Le gel est ensuite conservé sous vide à la température ordinaire en présence d'anhydride phosphorique. Au cours de préparations successives, le traitement à la potasse alcoolique a été effectué tantôt à la température ordinaire, tantôt à la température d'ébullition du méthanol.

Les solides obtenus selon l'une ou l'autre variante de ce procédé de fabrication ne présentent qu'une seule différence entre eux. Leur teneur pondérale en N_2O_5 dosé par la micro-méthode DEWARDA est de 0,4 %, la purification est donc presque parfaite. A l'opposé du gel de départ, ces solides ont une très grande surface spécifique, jamais signalée jusqu'ici pour des alumines : 600 m^2/g. Seule la teneur en eau de constitution définie par l'eau restante après mise sous vide à la température ordinaire jusqu'à poids constant, est plus faible pour le produit traité à chaud par la potasse alcoolique. Ce produit ne titre que 2,4 H_2O/Al_2O_3 alors que le gel traité à froid a pour composition Al_2O_3, 3 H_2O. Il est normal qu'un traitement à température plus élevé favorise les phases moins hydratées.

Une grande importance doit être accordée aux conditions de conservation de l'échantillon venant de subir le traitement au soxhlet. Cette conservation entraîne toujours l'élimination partielle ou totale des solvants volatils retenus par adsorption et capillarité. Maintenu à la température ordinaire sous un vide même médiocre — vide de la trompe à eau seule ou vide d'une pompe à palettes associé à l'action de l'anhydride phosphorique — le solide a pour formule Al_2O_3, 3 H_2O et une surface spécifique de 600 m^2/g.



Cliché 1



Cliché 5



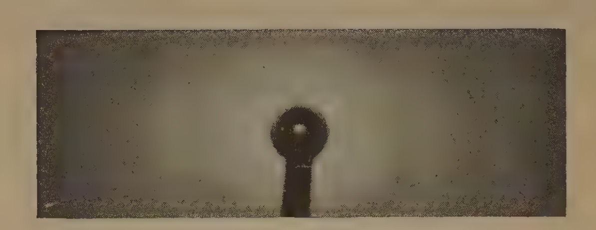
Cliché 2



Cliché 6



Cliché 3



Cliché 7



Cliché 4



Cliché 8

Fig. 1

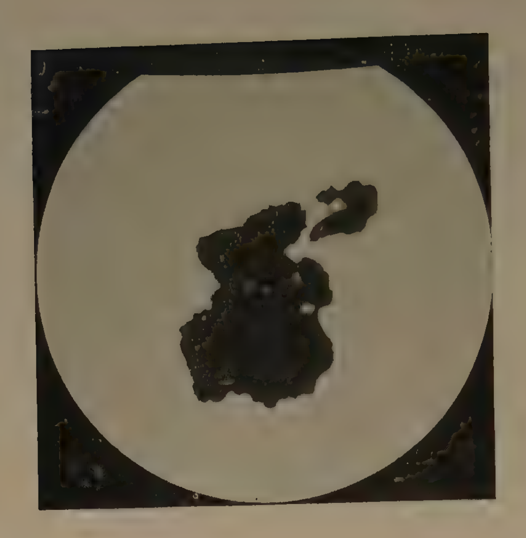


Fig. 3. — Gel d'alumine hydratée S_3H
(gross. 10.500)

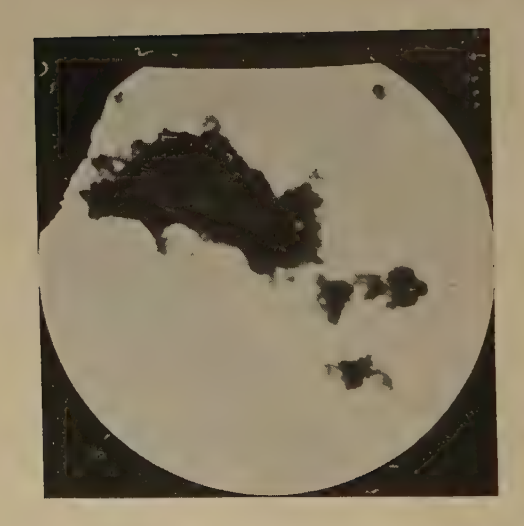


Fig. 2. — Méthylate d'aluminium (gross. 10.500)

Abandonné à l'air libre, sa composition reste inchangée mais sa surface diminue progressivement de moitié. Enfin, un séchage à l'étuve à 70° comme à 120° ramène la surface de 600 à quelques 500 m²/g et la teneur en eau à 2,6 ou 1,8 H_2O/Al_2O_3. Sous vide il faut porter brutalement au-delà de 200° le gel déjà séché à la température ordinaire pour provoquer une réduction de surface.

A l'exception du séchage à l'air libre, ces divers traitements ne modifient pas la structure ; le diagramme de diffraction X de ce gel (cliché 5 de la fig. 1) rappelle ceux obtenus pour certains composés à structure feuilletée, tout en ayant certaines raies communes avec la boehmite. C'est ce que montre le tableau IV (1re col.) où sont énumérées les raies du gel.

Au cours du traitement thermique sous vide à vitesse infiniment lente de montée de température, l'eau s'élimine progressivement de manière régulière jusqu'à 350°, température qui suffit dans ces conditions pour aboutir à l'alumine anhydre. Au cours de ce traitement, la surface spécifique reste constante, la texture poreuse extrêmement développée du gel est donc très stable. Ces caractères de l'évolution chimique et texturale sont ceux-là mêmes du gel micro-cristallin de boehmite précédemment étudié ([1]).

Tableau IV

Gel purifié en milieu alcoolique			Gel purifié en milieu alcoolique Déshydraté à 300° C			Gel purifié en milieu alcoolique Déshydraté à 400° C			Gel purifié en milieu alcoolique Déshydraté à 500° C		
d(Å)	I/I₀	Remarques :	d(Å)	I/I₀	Remarques :	d(Å)	I/I₀	Remarques :	d(Å)	I/I₀	Remarques :
9,6	1,0		9,6	1,0	large						
3,2	0,5	large	3,2	0,6	large	3,1	1,0	très large	3,1	1,0	très large
2,4	0,1	très large	2,4	0,25	large	2,3	0,5	large	2,3	0,7	très large
2,05	0,1	très large									
1,83	0,4		1,85	0,4		1,8	0,2	large			
1,43	0,3		1,43	0,2		1,43	0,5		1,4	0,4	très large
1,3	0,1	large	1,3	0,1							
1,13	0,1										

L'étude des spectres d'absorption infrarouge des hydrates d'alumine cristallisés et de leurs produits de décomposition thermique qui avait été menée à bien par Petitjean, Orsini et l'un de nous ([16]), a été étendue aux gels mal organisés. Il est évident que seuls les gels traités à la potasse alcoolique et de ce fait pratiquement exempts d'impuretés peuvent être l'objet de comparaisons avec les hydrates cristallisés.

Huit bandes d'absorption s'observent dans le spectre de ces solides entre 6 et 14 microns. Quatre de ces bandes — à 6,9, 7,7, 12,3 et 13,5 μ — se retrouvent dans tous les hydrates d'alumine comme dans tous leurs produits de décomposition partielle ou complète. Force est donc de les attribuer aux vibrations de la chaîne Al_2O_3. Les quatre autres bandes sont dues au contraire à la présence dans le gel d'eau de constitution de ce solide hydraté. Elles se situent à 8,5, 9,3, 9,8 et 10,7 μ. Les deux premières s'observent dans le spectre de la boehmite, les deux dernières dans celui de la bayérite.

Durant ce traitement thermique déshydratant, la structure du solide ne subit aucune altération jusqu'à 200° bien qu'alors le produit ne titre plus que 0,9 H_2O/Al_2O_3. Elle se modifie par contre profondément quand la déshydratation approche de son terme et à 300° le diagramme de diffraction X (cliché 6 de la fig. 1) révèle la présence d'une phase qui ressemble à la pseudo-boehmite *b*, comme le montre l'énumération des raies figurant dans la 2e colonne du tableau IV. Le solide anhydre porté jusqu'à 400° C donne un diagramme caractérisé par des raies floues dont les emplacements correspondent aux raies les plus intenses de la boehmite. Les raies aux petits angles que donne ce monohydrate, sont cependant à peine visibles à cause d'une diffusion continue intense. Après chauffage à 500° du même échantillon, le diagramme est plus pauvre en raies et la diffusion continue plus intense. Enfin, dans le solide préalablement porté à 900°, l'alumine êta décrite par Stumpf et collaborateurs ([17]) est aisément identifiable.

Comme les évolutions de composition et de texture, l'évolution structurale provoquée par le traitement thermique déshydratant du gel étudié ici, présente beaucoup d'analogies avec les caractères définis pour un gel de boehmite étudié antérieurement ([1]). Ce

dernier possédait aussi une teneur anormalement élevée en eau combinée, c'est-à-dire non dosable par la méthode K. FISCHER et non éliminable sous vide à la température ordinaire. Le présent gel a une teneur en eau combinée encore plus forte, sensiblement double, et une surface également à peu près double. A l'opposé du premier, il révèle à l'examen spectrophotométrique infra-rouge la présence de bandes particulières à l'un des trihydrates d'alumine. Une partie de l'eau de constitution est donc liée à l'alumine de la même manière que dans la phase bayérite. Et cependant le solide possède nombre de caractères propres à la phase boehmite (ou pseudo-boehmite) très dispersée. La seule interprétation plausible qui paraît pouvoir être avancée, consisterait à admettre que l'excès d'eau sur la formule stoechiométrique de la boehmite est le fait de molécules d'eau fixées par des ions superficiels afin de satisfaire aux exigences de coordinance de ces ions. L'eau en excès croît souvent avec la surface du gel, donc avec le nombre des ions superficiels. Une telle hypothèse expliquerait la labilité particulière de cette eau excédentaire. La déshydratation commence dès qu'on porte sous vide un de ces gels au-dessus de la température ordinaire, alors qu'il faut atteindre 140° pour que débute la décomposition d'un trihydrate cristallisé. Une déshydratation superficielle concorde en même temps avec l'absence de toute modification de structure et de texture tant que dure cette phase de la dissociation thermique (jusque vers 200°).

Il était utile d'examiner dans quelle mesure et de quelle manière nos gels amorphes impurs purifiés en milieu alcoolique sont susceptibles d'évoluer au contact de phases aqueuses. Un échantillon de gel purifié immergé 40 jours dans une solution décinormale de soude se transforme d'abord très vite (5 heures) en boehmite très divisée, puis en bayérite relativement bien cristallisée. Ces recristallisations entraînent évidemment une diminution considérable de la surface spécifique.

III. ALUMINES PRÉPARÉS EN MILIEU NON AQUEUX

Les recherches exposées ci-dessus confirment les difficultés rencontrées par nombre de chercheurs pour obtenir en milieu aqueux des gels d'alumine hydraté qui soient à la fois purs et assez mal organisés pour mériter le qualificatif d'amorphes. Toute purification, même d'une efficacité limitée, faite en phase aqueuse a pour conséquence inévitable l'évolution vers les formes cristallisées. Même la purification par la potasse alcoolique fait évoluer le gel impur amorphe vers un état mal organisé, mais présentant déjà une certaine parenté avec les gels de pseudo-boehmite.

La solution que suggèrent de telles constatations est évidemment d'abandonner la phase aqueuse en tant que milieu réactionnel ou qu'agent de purification. Le milieu alcoolique paraît, à un premier examen, devoir convenir. Divers sels d'aluminium s'y dissolvent et même réagissent plus ou moins en donnant lieu à des phénomènes d'alcoolyse. L'un de nous ([15]), examinant systématiquement ces phénomènes, a pu constater que l'introduction d'ammoniac gazeux dans un alcool anhydre contenant du chlorure d'aluminium anhydre avait pour conséquence la formation quantitative d'alcoolates d'aluminium suivant l'équation :

$$3\ ROH + Cl_3Al + 3\ NH_3 = Al(OR)_3 + 3\ NH_4Cl$$

De tels alcoolates peuvent évidemment se prêter à l'obtention d'alumine anhydre ou hydratée et ces solides doivent avoir la texture et la structure souhaitées s'ils sont préparés dans des conditions peu favorables aux réorganisations cristallines, c'est-à-dire en évitant soigneusement aussi bien le recours à la phase aqueuse que l'emploi de températures trop élevées.

Un intérêt particulier a été accordé au méthylate d'aluminium. Soumis à des températures croissantes, cet alcoolate, à l'opposé de ses homologues supérieurs, se dissocie sans fondre ni se volatiliser. Il doit sans doute ce comportement particulier à un état de polymérisation que confirme l'étude de ses solutions dans les hydrocarbures aromatiques où il se trouve sous forme de tétramère ([18]).

Nous avons donc utilisé le méthylate d'aluminium comme matière première d'obtention d'alumines amorphes. Ceci impliquait une étude de ce solide lui-même et de son évolution au cours d'un traitement thermique dissociant. Au terme du procédé d'élaboration qui vient d'être rappelé, le méthylate examiné au microscope électronique se présente sous l'aspect de flocons sans arêtes vives, dont l'opacité aux électrons varie d'un point à l'autre (fig. 2) (*). Un tel solide a une surface spécifique très élevée 470 m²/g. Soumis à six traitements isothermes successifs, chacun étant réalisé sous vide jusqu'à poids constant, il subit une évolution chimique caractérisable par le taux de décomposition et une évolution texturale définie par la surface spécifique. Ces caractéristiques sont données dans le tableau V. On voit que la décomposition est achevée dès 300° et que l'alumine anhydre obtenue à cette

(*) Examen au microscope électronique du laboratoire d'Optique Electronique de Lyon effectué par M[lle] Simone BERNARD, à qui nous exprimons ici nos plus vifs remerciements.

température a une surface assez considérable. Un échantillon de méthylate d'aluminium porté rapidement à 300° dans le vide jusqu'à décomposition complète donne un solide ayant sensiblement la même surface bien que le traitement précédent par paliers successifs exige 16 jours. Les isothermes d'adsorption d'azote à — 195° par le méthylate et ses produits de décomposition partielle ou totale sont toutes du type II avec une légère hystérésis de désorption. Cela démontre la présence d'une texture poreuse, les pores ayant une dimension caractéristique assez variable.

TABLEAU V

Température (°C)	Taux de décomposition	Surface (m²/g)
20	0	470
100	0,17	370
150	0,24	370
200	0,28	360
250	0,85	330
300	1,00	300

Les clichés obtenus aux rayons X pour les alumines anhydres préparées à partir du méthylate dissocié thermiquement sont caractérisés par une forte diffusion allant du centre du diagramme jusqu'à 2,6 Å environ, mais privée d'éléments caractéristiques. On observe en plus un halo à 2,2 Å environ (cliché 8, fig. 1).

Pour obtenir des alumines hydratées amorphes ou tout au moins aussi mal organisées que possible, il était évidemment nécessaire de recourir à l'hydrolyse. Mais la mise en contact de l'alcoolate avec l'eau liquide risquait de favoriser les réorganisations structurales. C'est bien ce que nous avons constaté. L'hydrolyse à la température ordinaire nous a fourni une préparation de composition Al_2O_3, 2,5 H_2O formée de boehmite et de bayérite. La surface spécifique de cet échantillon est de 320 m²/g et l'isotherme d'adsorption d'azote est du type I, ce qui indique la présence probable de pores dont la dimension caractéristique est inférieure à une vingtaine d'angstroms [19]. Au début de son immersion dans l'eau, le méthylate semble se transformer d'abord en un gel de boehmite (ou pseudo-boehmite *a*) qui est ensuite converti en bayérite. En effet THIESSEN et THATER [20] avaient déjà obtenu de la bayérite par action de l'eau liquide sur l'éthylate d'aluminium.

Dans l'espoir de préserver une structure amorphe ou mal organisée, nous nous sommes écartés de la technique d'ADKINS [21] et nous avons réalisé l'hydrolyse des alcoolates par la vapeur d'eau. Le méthylate placé dans une enceinte isotherme est soumis à un courant d'air dont l'humidité relative à la température ambiante était de 80 à 90 % et la vitesse spatiale horaire de 3.000.

Le tableau VI résume les effets de ces hydrolyses en donnant la température T du traitement, la composition chimique du solide en résultant et sa surface spécifique S.

TABLEAU VI

Echantillon n°	T (°C)	H_2O/Al_2O_3	S (m²/g)
S_3H	20	3,0	209
S_3H 100	100	1,8	500
S_3H 200	200	1,1	500
S_3H 250	250	0,7	301
S_3H 400	400	0,5	66

Au terme de l'hydrolyse à 20°, l'hydrate d'alumine obtenu contenait, en plus de l'eau de constitution correspondant à la composition indiquée au tableau VI, de l'eau d'adsorption. Celle-ci a été dosée par thermogravimétrie sous vide et par la méthode K. FISCHER. Les deux mesures concordaient à 0,5 %.

C'est lorsqu'elle est réalisée entre 100 et 200° que l'hydrolyse par la vapeur d'eau engendre les solides ayant la plus grande surface spécifique. En cela ce traitement se différencie nettement de la dissociation thermique qui engendre toujours des solides de surface spécifique inférieure à celle du méthylate traité. D'autre part les isothermes d'adsorption d'azote par les produits d'hydrolyse sont toutes du type II. Au microscope électronique, le gel S_3H se présente sous un aspect très semblable à celui du méthylate (fig. 3).

L'examen par diffraction X de ces alumines autorise à leur attribuer la structure amorphe. On peut cependant distinguer sur les clichés des échantillons S_3H et S_3H100 trois halos de diffraction très larges et faibles à 4,5, 2,3 et 1,45 Å environ. Il faut signaler que c'est surtout le premier halo qui est très mal défini à cause d'une diffusion continue intense aux petits angles. Certains gels préparés à faible pH en milieu aqueux par action de l'ammoniaque et soumis à un petit nombre de lavages donnent des diagrammes semblables.

Cet état d'organisation n'est observé que pour les préparations obtenues à des températures inférieures à 200°. Les trois derniers échantillons décrits au tableau VI donnent des clichés de diffraction X qui ressemblent ou sont identiques à ceux de l'alumine anhydre obtenu par décomposition thermique du méthylate (cliché 8, fig. 1). De plus, si on chauffe à

plus de 200° les gels S_3H et S_3H100 leur structure évolue et on obtient alors des diagrammes analogues à ceux des échantillons S_3H200, 250 et 400.

Le tableau VII résume l'évolution de composition et de surface de quatre des cinq gels en fonction de la température, le traitement thermique consistant toujours en une thermogravimétrie sous vide à vitesse infiniment lente de montée de température.

Le gel S_3H accuse, aussi bien par la méthode K. Fischer que par thermogravimétrie sous vide à 20°, une teneur en eau combinée de 3 H_2O/Al_2O_3. Le tableau VII montre qu'il fait preuve d'une fragilité thermique très supérieure à celles des deux trihydrates d'alumine cristallisés, l'hydrargillite et la boehmite (1). Il est même moins stable thermiquement que le méthylate d'aluminium. Le caractère bivariant de sa dissociation et les très faibles variations de la surface au cours de cette évolution de composition rappellent le comportement du gel de boehmite. Toutefois, la déshydratation ralentit nettement entre 200 et 300° lorsque le solide a une composition peu éloignée de 0,5 H_2O/Al_2O_3, ce qui s'observe pour l'hydrargillite (1) et la bayérite (22). Remarquons également que dans des expériences effectuées avec la thermobalance électronique de C. et I. Eyraud (23) en température linéairement croissante (2°/min.) sous vide, le gel S_3H perd toute l'eau qu'il renferme de manière progressive sans que s'observe de changement de pente dans la courbe de perte de poids ; l'eau dosable au réactif K. Fischer (eau adsorbée) ne se différencie pas dans un tel traitement de l'eau combinée.

L'évolution thermique des échantillons hydrolysés au-dessus de la température ordinaire (cf. tableau VII) confirme ces observations tout en mettant en évidence certaines particularités. Celles-ci sont imputables à la température plus élevée choisie pour l'hydrolyse. Il faut cependant souligner la faible surface de l'échantillon hydrolysé à 400°, 66 m^2/g seulement. La décomposition thermique du méthylate d'aluminium à la même température fournirait une alumine anhydre mesurant plus de 200 m^2/g. Il semble donc qu'au-dessus de 200° la vapeur d'eau favorise un effondrement de la structure.

DISCUSSION ET CONCLUSIONS

Les expériences résumées dans ce mémoire tendent à démontrer que la préparation de gels d'alumine amorphe, anhydre ou hydratée mais pure et possédant en même temps une texture favorable à l'existence de propriétés interfaciales intéressantes, n'est guère possible qu'en obtenant ces alumines à partir de dérivés organiques de l'aluminium dans des conditions convenablement choisies. Il semble en tout cas nécessaire de renoncer à toute opération en milieu aqueux. Le méthylate d'aluminium convient particulièrement bien pour ces préparations. La décomposition thermique de ce solide non volatil

Tableau VII

Échantillons	Température (°C)	Composition chimique H_2/Al_2O_3	Surface (m_2/g)
S_3H	20	3,00	209
	100	1,66	220
	150	0,76	228
	200	0,49	232
	250	0,40	228
	300	0,17	228
	350	0,10	227
	450	0,00	220
S_3H100	20	1,83	500
	100	1,74	500
	150	1,18	500
	200	0,62	507
	250	0,49	497
	300	0,42	498
	350	0,26	478
	400	0,12	482
	450	0,00	481
S_3H250	20	0,73	300
	100	0,72	301
	200	0,69	304
	250	0,52	317
	300	0,51	318
	350	0,39	—
	400	0,26	314
S_3H400	20	0,54	66
	100	0,53	66
	200	0,42	74
	300	0,41	72
	450	0,36	71

mène directement à l'alumine anhydre, ce que ne permettent pas les autres alcoolates (21). Son hydrolyse par la vapeur d'eau donne naissance à des alumines « hydratées » amorphes dont, aux rayons X, la structure est semblable à celle observée pour certains gels à forte teneur en ions NO_3^- obtenus en milieu aqueux.

L'une de ces alumines hydratées a une composition chimique identique à celle des trihydrates d'alumine cristallisés. Dans bien des cas, la notion d'eau de constitution garde un caractère conventionnel. Il n'en est heureusement pas toujours ainsi, et, pour de nombreux solides, l'eau adsorbée et l'eau de constitution font preuve de propriétés physico-chimiques nettement distinctes (24, 25). Mais, en ce qui concerne la nature de l'eau de constitution des hydrates

obtenus par hydrolyse du méthylate d'aluminium les présents travaux n'autorisent que des hypothèses.

On peut par exemple penser que les alumines anhydres et les alumines hydratées ont, à l'état très divisé, la propriété de lier chimiquement l'eau afin de satisfaire aux exigences de coordination des cations Al^{3+} situés dans les couches superficielles des particules constituant le solide. On sait en effet que les alumines anhydres peuvent fixer chimiquement l'eau même à basse température [26, 27]. De plus, BLANCHIN et deux d'entre nous [1] ont signalé qu'un gel de boehmite désorbé sous vide répondait à la formule 2 Al_2O_3, 3 H_2O. Traité de la même manière, le gel S_3H conserve deux fois plus d'eau bien que sa surface soit plus faible. Au cours de la déshydratation thermique, les deux gels évoluent de manière tout à fait semblable, ce qui les distingue nettement des trihydrates. Seul un ralentissement de la déshydratation avant son terme établit une certaine analogie entre le gel S_3H et les trihydrates. Mais, la différence avec ces derniers est soulignée par les effets prolongés d'un séjour du gel dans l'eau liquide. Ce séjour provoque une recristallisation. C'est une phase boehmite (gel) qui est décelée la première et qui se transforme ensuite en bayérite.

D'une manière générale, c'est toujours le gel de boehmite (ou pseudo-boehmite *a*) qui paraît être le premier stade de la réorganisation cristalline qu'entraîne inévitablement le séjour dans l'eau des gels d'alumines amorphes ou peu organisées. En effet, aussi bien les gels ammoniacaux lavés à l'eau que ceux purifiés en milieu alcoolique et que les alumines amorphes hydratées ou anhydres préparées à partir du méthylate donnent en milieu aqueux des gels dont la structure aux rayons X est identique à celle de la boehmite divisée (pseudo-boehmite *a*).

L'étude de l'évolution structurale des gels ammoniacaux au cours de lavages qui équivalent à un lent vieillissement dans l'eau, permet de suivre la recristallisation. Cette évolution est caractérisée dans ces conditions par l'apparition successive d'éléments de structure qui s'apparentent au diagramme de la boehmite. Le gel soumis à cinq lavages a une raie facilement décelable à 1,45 Å (002 de la boehmite). Dans le gel lavé onze fois, on distingue nettement en plus de la raie précédente, une équidistance à 1,86 Å environ (200 de la boehmite). Après dix-sept lavages, une raie à 2,35 Å s'ajoute aux autres. A l'emplacement de la raie 120 de la boehmite, s'observe alors un halo assez renforcé pour se distinguer du voile dû à la diffusion continue relativement intense. Les bords de ce halo se trouvent à 2,3 et 3,3 Å environ.

Lorsque le même gel a été purifié par la potasse alcoolique, la diffraction X révèle que sa structure présente alors de nombreux éléments en commun avec la boehmite. Toutes les raies d'indice $0k0$, $hk0$, $0kl$ sont absentes à l'exception d'une seule raie à 3,27 Å qui pourrait correspondre à la raie 120 de la boehmite. A l'emplacement des raies 031, 041 et 150 de la boehmite, s'observe un faible voile continu. Mais il importe de souligner que la raie à 3,27 Å a un aspect très différent de celui des autres raies du même cliché ; elle est beaucoup plus large, donc assez mal définie, bien qu'assez intense. On peut alors supposer que cette raie ne fait pas partie du groupe de raies à 2,37, 1,86 et 1,45 Å. Elle ne saurait alors être considérée comme la réflexion 120 de la boehmite, supposition justifiée dans une certaine mesure par le fait que l'équidistance mesurée est un peu plus grande que celle prévue pour la boehmite. S'il en est bien ainsi, on peut admettre que le gel purifié à l'alcool est constitué de feuillets de boehmite relativement bien cristallisés dans les directions des axes *a* et *c* (absence totale de raies d'indice $0k0$, $0kl$, et $hk0$) mais dont l'empilement suivant l'axe *b* est défectueux ou plus exactement différent de celui observé dans un cristal normal de ce monohydrate. Les raies à 3,27 Å et à 13 Å environ seraient alors l'expression d'une organisation particulière des feuillets.

Bien que cette hypothèse nous semble au premier abord satisfaisante, notamment parce qu'elle permet en même temps d'interpréter l'évolution observée au cours des lavages à l'eau, nous pensons qu'elle ne doit être tenue pour le moment que comme une hypothèse de travail. De nombreuses expériences seront sans doute nécessaires avant qu'il soit possible de formuler des conclusions définitives sur la nature des phases décelées au cours des recherches résumées ici.

Il est probable que certains auteurs ont observé bien avant nous quelques-unes au moins des phases décrites plus haut, notamment celles qui se forment au cours des lavages à l'eau du gel précipité à faible pH par l'ammoniaque. Autant que permettent d'en juger les reproductions de clichés de rayons X, BILTZ [28], puis WEISER et collaborateurs [3] n'ont pu les distinguer de la boehmite en raison des limitations de leurs dispositifs expérimentaux. Ceux-ci ne leur permettaient pas de déceler les raies aux équidistances supérieures à quelques 5 Å. En effet, la raie 020 (6,2 Å) n'est jamais visible sur ces clichés parce qu'elle est cachée soit par l'ombre du puits, soit par le trou de la pellicule qui laisse le passage au faisceau de rayons X.

BIBLIOGRAPHIE

(1) *a)* M. PRETTRE, B. IMELIK, L. BLANCHIN et M. PETITJEAN. — *Angew. Chem.*, 1953, **65**, 549.
b) L. BLANCHIN, B. IMELIK et M. PRETTRE. — *C. R.*, 1951, **233**,, 1029.

c) L. Blanchin, B. Imelik et M. Prettre. — *C. R.*, 1951, **233**, 1106.

d) B. Imelik, M. Petitjean et M. Prettre. — *C. R.*, 1953, **236**, 1278.

(2) J. Bohm. — *Z. Anorg. Chem.*, 1925, **149**, 203.

(3) H. B. Weiser, W. O. Milligan et W. R. Purcell. — *Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 1487 ; 1941, **33**, 669.

(4) K. Funaki. — *J. Electrochem. An. Jap.*, 1942, **10**, 103.

(5) G. S. Jdanov, Z. P. Razmanova. — *Comm. Ac. Sci. U.R.S.S.*, 1951, **15**, 202.

(6) H. N. Terem. — *Rev. Fac. Sci. Un. Istambul*, 1950, **344**, 352.

(7) E. Calvet, P. Boivinet, M. Noel, A. Maillard et R. Tertian. — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1953, **20**, 99.

(8) P. H. Brunauer et S. Emmett. - - *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 1754.

(9) B. Imelik et Y. Carteret. — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1951, **18**, 864.

(10) A. Guinier. — *Radiocristallographie*, Paris, 1945.

(11) J. Lecomte. — *Cahiers de Physique*, novembre 1943, n° 17, p. 1.

(12) F. Travers et A. Clause. — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1947, **14**, 209.

(13) W. Feitknecht et coll. — *Kolloid Z.*, 1940, **92**, 257 ; 1940, **93**, 66.

(14) B. Imelik et M. V. Mathieu. — Travail non publié.

(15) S. Teichner. — *C. R.*, 1953, **237**, 810 et 900.

(16) L. Orsini et M. Petitjean. — *C. R.*, 1953, **237**, 826.
M. V. Mathieu et M. Petitjean. — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, à paraître.

(17) A. S. Russel et C. Cochran. -- *Ind. Eng. Chem.*, 1950, **42**, 1336.

(18) R. A. Robinson et D. A. Peak. — *J. Phys. Chem.*, 1935, **39**, 1125.

(19) Y. Carteret et B. Imelik. — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1954, **21**, 65.

(20) P. A. Thiessen et K. L. Thater. — *Z. Anorg. Chem.*, 1929, **181**, 417.

(21) H. Adkins. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1922, **44**, 2175.

(22) B. Imelik, M. Petitjean et M. Prettre. — *C. R.* 1954, **238**, 900.

(23) C. et I. Eyraud. — *Catalogue Soc. Fr. Phys.*, 50e Expos. 1953, p. 163.

(24) S. Teichner. — *Thèse*, Lyon, 1950.

(25) R. Freymann. — *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, C 27.

(26) B. Imelik. — *C. R.*, 1951, **233**, 1284.

(27) D. Papée. — *Thèse*, Paris, 1953.

(28) W. Biltz et G. A. Lehrer. — *Z. Anorg. Chem.*, 1928, **172** 292.

DISCUSSION GÉNÉRALE III

M. Wilson. — J'aimerais présenter quelques remarques générales relativement à l'état actuel des connaissances dans le domaine des films orientés. Il est clair que, d'après les résultats de SACHTLER, des films bien orientés de nickel peuvent se former en vide poussé ; des résultats semblables ont été obtenus antérieurement par BEECK et ses collaborateurs pour des films métalliques épais. Le mécanisme proposé par SACHTLER pour la formation des films orientés de cette sorte semble tout à fait raisonnable et il conduit, comme cela est indiqué en conclusion, au fait que les faces cristallines exposées dans ce cas sont probablement les plus stables, (100) et (111). Toutefois, il reste à savoir si les films orientés de cette sorte sont nécessairement semblables aux films orientés décrits par BEECK, évaporés en présence d'un gaz inerte sous des pressions de l'ordre de 1 mm. Si la condensation des atomes métalliques en agrégats dans la phase gazeuse est importante pour la formation de ce dernier type de fils orientés, comme les expériences rapportées par le Professeur TURKEVICH le suggèrent, l'absence d'effet du gaz inerte sur la vitesse de développement de l'orientation des films de SACHTLER peut être expliqué, puisque la vitesse très faible de l'évaporation, utilisée dans ses expériences, conduirait à une concentration en états stables relativement faible dans la phase gazeuse du métal. Néanmoins, il est surprenant que le type de films orientés prévu par le mécanisme de SACHTLER soit celui observé pour les dépôts de films obtenus aux basses pressions de gaz inerte. Il résulte qu'un grand nombre de travaux restent à faire même pour ces catalyseurs relativement bien définis. Il serait, en particulier, avantageux de comparer, de façon détaillée, l'activité catalytique et l'adsorption chimique de films orientés, obtenus à partir des deux méthodes.

M. Sachtler. — J'aurais voulu demander au Professeur TURKEVICH s'il existe quelque indication que les surfaces de son catalyseur de platine, après le contact d'ammoniac et d'oxygène, sont encore celles du platine métallique. Dans le platine pur, ce sont les faces (111) qui sont les plus stables. L'observation de faces (100) pourrait témoigner qu'un oxyde de platine se serait formé ou peut-être une couche non stœchiométrique de platine et d'oxygène. Les expériences de KONDA ont montré qu'il est, en effet, très difficile de libérer le platine des dernières traces d'oxygène.

M. Bond. — Je n'ai pas pris part au travail auquel se réfère M. SACHTLER, mais il est vraisemblable que la surface du platine est recouverte d'une couche d'atomes d'oxygène. Je ne sais pas si cette couche est suffisamment épaisse pour que l'on puisse parler d'oxyde de platine.

M. Robert. — Lors d'une étude sur l'activation de la montmorillonite de CAMP-BERTAUT par l'acide sulfurique, nous avons obtenu des produits de surfaces spécifiques nettement plus élevées que celles indiquées par Mme MANTIN et M. BRAUMAN (supérieures à 400 m^2/g). Peut-on imputer la baisse des surfaces spécifiques au traitement de purification de la montmorillonite par électrodialyse ?

M. Escard. — Les échantillons, qui font l'objet de la communication de Mme MANTIN et de M. BRAUMAN, ont en effet des surfaces peu élevées (environ 200 m^2/g au maximum). Je ne pense cependant pas que cela puisse être imputé à la pureté de la matière première utilisée, car les montmorillonites à propos desquelles j'ai exposé des résultats dans ma propre communication atteignaient, après activation, des surfaces supérieures à 300 m^2/g et avaient été préparée à partir d'une matière première purifiée de la même manière que pour les expériences de Mme MANTIN et de M. BRAUMAN. En revanche, les conditions de l'attaque acide n'étaient pas les mêmes dans les deux séries et c'est ce facteur qui est probablement la seule cause des différences de surfaces observées.

Dans l'exposé oral de ma communication, j'ai proposé une interprétation concernant la nature des pores de 20 et 18 Å révélés par les isothermes d'adsorption.

M. Letort. — Les résultats de Mme MANTIN et de M. BRAUMAN suggèrent immédiatement de saturer la terre avec un cation alcalin et trivalent, c'est-à-dire un cation de terre rare. Des expériences ont-elles été faites dans ce sens ?

M. Méring. — L'étude du comportement des cations trivalents est déjà en préparation au Laboratoire Central. Cette préparation demande plus de temps que dans le cas des mixtes monodivalents. On ne peut plus procéder par la neutralisation de l'acidité ; on est obligé de mettre au point des opérations d'échange direct *quantitatif* des cations.

L'OXYDATION DE L'OXYDE DE CARBONE SUR DES SEMI-CONDUCTEURS

par G.-M. SCHWAB et Jochen BLOCK
(Physikalische-Chemisches Institut der Universtät, Munich)

SOMMAIRE

Afin d'établir des relations entre la structure électronique d'un catalyseur non métallique et son activité, la cinétique de l'oxydation de l'oxyde de carbone sur les oxydes de nickel et de zinc a été étudiée et son énergie d'activation mesurée. Le désordre électronique des oxydes est modifié de manière connue par addition d'ions de valences différentes. La catalyse est favorisée par l'augmentation de manques positifs dans le cas de l'oxyde de nickel, par l'augmentation d'électrons quasi libres dans le cas de l'oxyde de zinc. Ces résultats indiquent que la chimisorption de l'oxyde de carbone agissant comme donneur d'électrons est l'étape qui détermine la vitesse de la catalyse sur l'oxyde de nickel. Par contre, avec l'oxyde de zinc, c'est l'oxygène qui est chimisorbé en tant qu'accepteur d'électrons et qui réagit ensuite avec l'oxyde de carbone gazeux.

Dans une série de travaux précédents, les principes du mécanisme électronique de la catalyse hétérogène ont été éclaircis, au moins pour les métaux ([1]). On a trouvé que la présence de niveaux libres dans le métal catalyseur est favorable aux réactions donatrices d'électrons, tandis que les réactions acceptrices d'électrons sont favorisées par une haute concentration d'électrons libres. En vue d'étendre nos connaissances actuelles sur les semiconducteurs, le problème le plus urgent est l'application de pareils points de vue aux catalyseurs non métalliques, surtout aux oxydes. Après de vains essais à ce sujet ([2]), on a réussi à trouver qu'en fait une réaction donatrice, la décomposition du protoxyde d'azote, est catalysée excellemment par des oxydes, qui sont des conducteurs à manque d'électrons ([3], [4]).

Dans nos expériences, nous avons étudié l'oxydation de l'oxyde de carbone sur des oxydes semiconducteurs, en modifiant la conductivité et la concentration des charges mobiles par des additions. Le nombre des manques positifs dans un conducteur *p*, comme NiO, est augmenté par l'addition de cations univalents ($Li^{\cdot}$) et diminué par des cations trivalents ($Cr^{\cdot\cdot\cdot}$) ([5]). Dans un conducteur *n*, comme ZnO, la concentration des électrons est augmentée par addition de $Ga^{\cdot\cdot\cdot}$ et diminuée par $Li^{\cdot}$ ([2], [6]). Ainsi, l'influence de la concentration des électrons ou des manques sur l'énergie d'activation peut être étudiée sans changer le caractère chimique du catalyseur.

Méthode expérimentale.

Puisque la réaction :

$$2\,CO + O_2 \rightarrow 2\,CO_2$$

est accompagnée par une diminution du nombre des molécules, elle peut être suivie par des mesures manométriques. Pour éviter les retards éventuels dus à une diffusion trop lente, nous avons appliqué la méthode quasi-statique dans un mélange des gaz circulant dans l'appareil de la figure 1 ([7]). La circulation est effectuée par chauffage en C et refroidissement en A. Le catalyseur est situé sur B sous forme de quelques pastilles. La pression est mesurée par le manomètre F à intervalles réguliers. Le reste de l'appareil sert à préparer et à introduire les gaz.

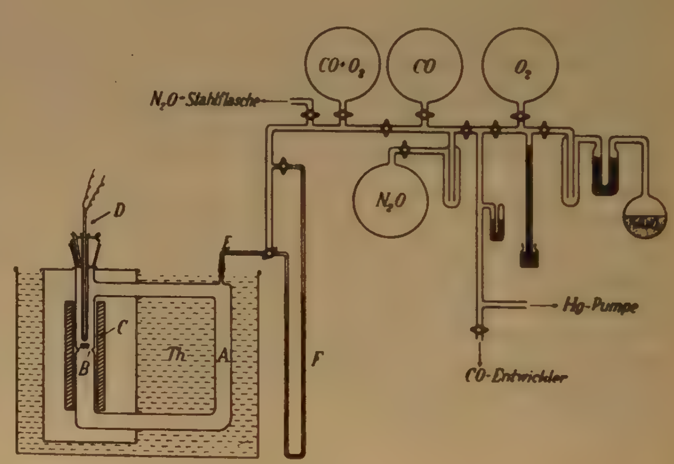


Fig. 1.

Les catalyseurs à NiO ont été préparés par calcination de $Ni(NO_3)_2$ avec ou sans addition de Li_2CO_3 ou Cr_2O_3 à 500° C. L'oxyde a été comprimé en pastilles de 10 mm de diamètre et chauffé quelques heures à 850° C. Les catalyseurs à ZnO ont été préparés en chauffant ZnO avec ou sans Li_2CO_3 ou Ga_2O_3 à 850° C.

Résultats.

a) NiO. Dans la figure 2, la vitesse de la réaction à une température constante est représentée en fonction de la pression partielle de l'oxyde de carbone, pour une proportion constante (CO) : (O_2) = 63 : 37, mais pour des pressions initiales différentes. On voit que toutes les valeurs sont situées sur une ligne droite, quelle que soit la pression partielle de O_2 et de CO_2. Donc, la cinétique de cette réaction est donnée par l'équation :

$$\frac{-d\,(\mathrm{CO})}{dt} = k(\mathrm{CO})$$

ou :

$$\log\,(\mathrm{CO}) = \log\,(\mathrm{CO})_0 - k'\,t,$$

où :

$$k' = k/2.3.$$

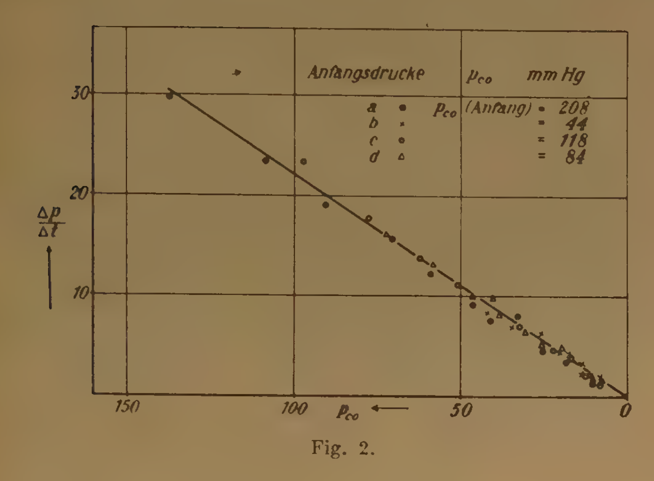


Fig. 2.

Les constantes k', ainsi déterminées, ont été représentées en fonction de l'inverse de la température absolue, selon l'équation d'ARRHENIUS :

$$\log\,k' = \mathrm{A} - q/4.571\ \mathrm{T}$$

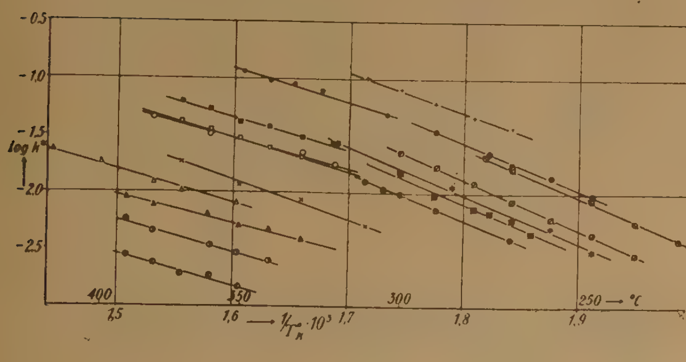


Fig. 3.

dans la figure 3, pour déterminer l'énergie apparente d'activation q. Dans la figure 4, ces valeurs de q ont été portées en fonction de la concentration (en moles pour cent) de Li_2O ou de Cr_2O_3 ajouté. On voit que l'énergie d'activation est environ 12 kcal/mole pour

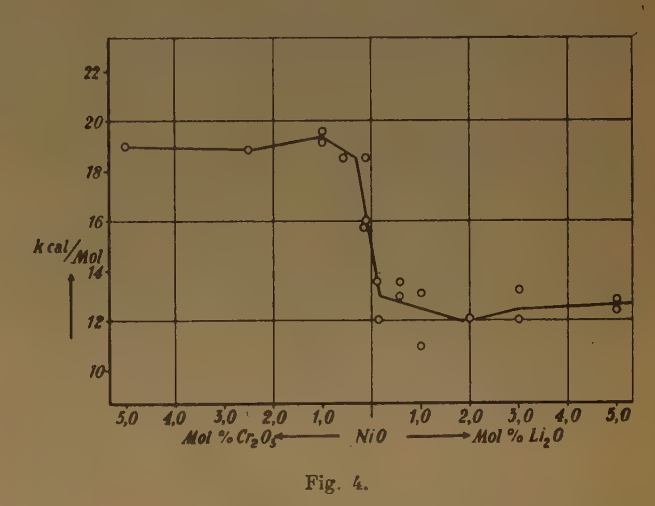


Fig. 4.

NiO contenant une haute proportion de manques électroniques, et qu'elle s'augmente jusqu'à 19 kcal/-mole pour les préparations à concentration diminuée

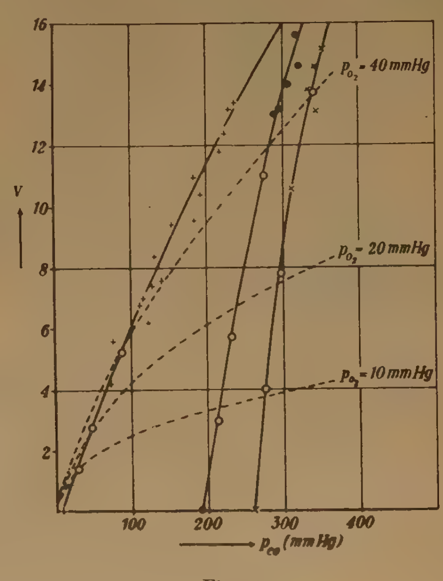


Fig. 5.

de manques. Remarquons ici que la conductivité électrique à température élevée, c'est-à-dire le degré de désordre, suit une courbe contraire.

b) ZnO. Sur les catalyseurs à ZnO, la cinétique est radicalement différente. D'abord, les températures auxquelles la vitesse est mesurable sur NiO, est située entre 250 et 350° C, tandis que sur ZnO, elle dépasse 550° C, même avec un grand nombre de pastilles. La vitesse de réaction n'est pas seulement influencée alors par la pression partielle de l'oxyde de carbone, mais aussi par celle de l'oxygène. Dans la figure 5, la vitesse $v = -d(CO)/dt$ est représentée en fonction de la pression partielle de l'oxyde de carbone, ce dernier étant en excès. Les lignes pleines sont parcourues de haut en bas pendant une expérience. On voit qu'ici la réaction n'est plus du premier ordre. Les lignes interrompues relient des points à pression constante d'oxygène, et on voit qu'à chaque pression d'oxygène l'ordre de réaction, relativement à l'oxyde de carbone, est une fraction entre 0 et 1. Dans la figure 6, une construction analogue a été faite quand l'oxygène est en excès, et les

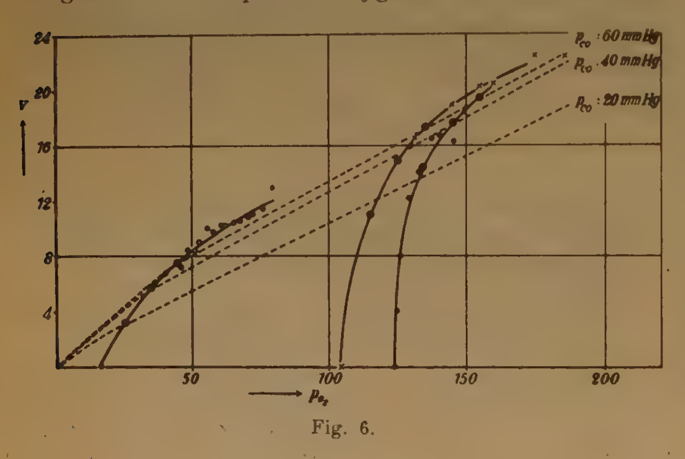


Fig. 6.

lignes interrompues montrent que l'ordre relativement à l'oxygène est un peu inférieur à 1. Ces résultats sont exprimés par l'équation :

$$\frac{-d(CO)}{dt} = \frac{k(CO)\,(O_2)}{1 + b(CO) + c(O_2)}.$$

Dans le cas du ZnO, par suite de la petitesse des vitesses de réaction, les énergies d'activation n'ont pu être déterminées au moyen de cette équation appliquée à différentes températures, mais simplement en mesurant le coefficient de température de la vitesse initiale, ce qui donne des énergies apparentes ou brutes d'activation. Les valeurs respectives ont été représentées sur la figure 7 en fonction de l'addition de Li_2O et de Ga_2O_3. Les valeurs sont généralement plus élevées que dans le cas de NiO, en accord avec le fait que la catalyse est plus faible. L'énergie d'activation est de 20 kcal/mole pour les préparations à haute concentration en électrons libres, et s'élève jusqu'à 30 kcal/mole environ pour les préparations à concentrations électroniques plus faibles. Ici aussi, la variation de la conductivité, correspondant au degré de désordre, est en sens contraire de celle de l'énergie d'activation.

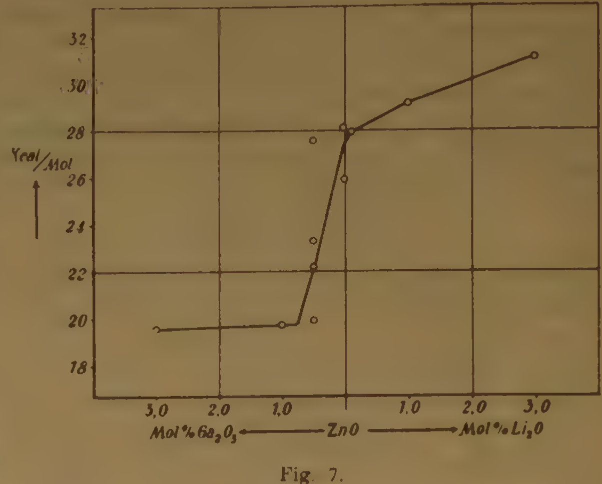


Fig. 7.

c) NiO. Le fait que pour NiO les manques électroniques jouent le même rôle catalytique que les électrons quasi-libres pour ZnO est assez surprenant. C'est pour cette raison que nous avons fait une étude de la décomposition du protoxyde d'azote sur ZnO. Nous avons confirmé les résultats antérieurs (7) selon lesquels la réaction est retardée par l'oxygène, et nous avons trouvé les énergies d'activation représentées sur la figure 8. Ici donc l'influence de la concentration des électrons quasi-libres, comme celle de l'oxygène, est opposée à celle observée pour l'oxydation de CO, et la courbe est très semblable à celle de la conductivité.

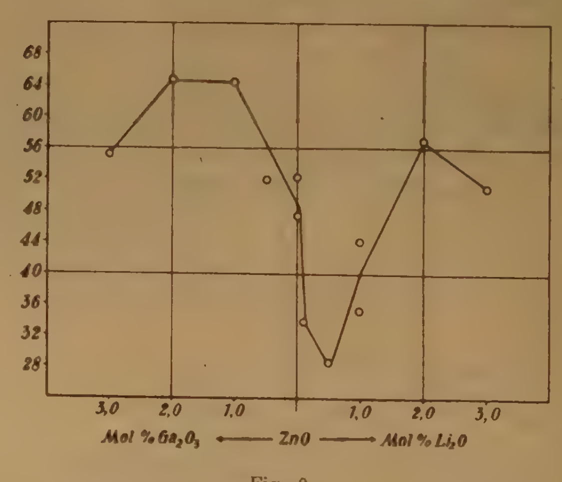


Fig. 8.

Discussion.

Les résultats atteints à partir de ces mesures sont compatibles avec l'hypothèse que l'oxydation de l'oxyde de carbone est une réaction donatrice, si le catalyseur est un conducteur *p* (NiO), mais qu'elle est une réaction acceptrice si le catalyseur est un conducteur *n* (ZnO). On sait [8] que CO est chimisorbé irréversiblement sur des conducteurs *p* et adsorbé faiblement sur des conducteurs *n*. Ces faits, combinés avec nos résultats, nous mènent à la formulation :

$$CO + n \oplus (cat.) \rightarrow CO^{+} + (n - 1) \oplus (cat.)$$

pour la chimisorption. Cette réaction est du premier ordre, et, puisque la réaction totale de l'oxydation est du même ordre, les étapes suivantes :

$$CO^{+} + O^{-} \rightarrow CO_2 \text{ (désorption du produit)}$$

$$\text{et } \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow O^{-} + \oplus \text{ (cat.) (réoxydation du catalyseur et restitution du manque)}$$

doivent être d'une rapidité non mesurable. Cette interprétation est d'accord avec la cinétique de la même réaction sur CuO [9] et sur les spinelles ferritiques [10] où elle est également du caractère donateur.

Dans le cas de l'oxyde de zinc, nous avons vu que les électrons quasi-libres, ainsi que l'oxygène, accélèrent la catalyse de l'oxyde de carbone et retardent celle du protoxyde d'azote. On en conclut que, dans le premier cas, l'étape primaire est la chimisorption de l'oxygène :

$$\tfrac{1}{2}O_2 + N \ominus \text{ (cat.)} \rightarrow O^{-} + (N - 1) \ominus \text{ (cat.)}$$

et que, dans le second cas, l'étape dernière est sa désorption :

$$O^{-} \rightarrow \tfrac{1}{2}O_2 + \ominus \text{ (cat.)}.$$

Quant à l'oxydation de l'oxyde de carbone, la cinétique trouvée par expérience s'interprète en supposant que les réactions secondaires ne sont pas aussi rapides que dans le cas du NiO, mais qu'elles ont une vitesse comparable à celle de l'étape primaire. Le mécanisme :

$$\tfrac{1}{2}O_2 + N \ominus \xrightarrow{k_1} O^{-} \text{ (ads.)} + (N - 1) \ominus$$

$$O^{-} \text{ (ads.)} \xrightarrow{k_2} \tfrac{1}{2}O_2 + \ominus \quad \text{(désorption et restitution de l'électron)}$$

$$O^{-} \text{ (ads.)} + CO \xrightarrow{k_3} CO_2 + \ominus \quad \text{(réaction et restitution de l'électron)}$$

mène à l'équation :

$$\frac{-d(CO)}{dt} = \frac{k_3 N \frac{k_1}{k_2} (O_2)(CO)}{1 + \frac{k_3}{k_2}(CO) + \frac{k_1}{k_2}(O_2)}$$

qui est identique au résultat empirique. Cela veut dire que l'oxygène adsorbé réagit avec l'oxyde recouvrant la surface, dans la mesure où il n'est pas désorbé auparavant. L'influence des additions, modifiant la concentration des électrons, concerne probablement le facteur k_1/k_2, c'est-à-dire l'énergie d'adsorption de l'oxygène.

Ces résultats sont d'accord avec la théorie des bandes d'énergie des semi-conducteurs [11]. Dans les conducteurs *n* (ZnO), le niveau de Fermi est élevé, et dans les conducteurs *p* (NiO) il est bas. Ainsi, dans le cas *n*, les électrons sortent facilement du réseau et forment des couches négatives d'adsorption (O^-), et dans le cas *p* des électrons entrent spontanément et des couches positives (CO^+) se forment. D'après Boudart [12], on peut comprendre l'influence des additions monovalentes ou trivalentes comme un changement du niveau de Fermi dû à la modification de concentration des charges. Naturellement, il n'est pas nécessaire d'imaginer une ionisation complète par la chimisorption ; des liaisons covalentes par des transitions partielles d'électrons sont également probables.

Enfin, nos résultats peuvent aussi être exprimés, du point de vue de la chimie inorganique, en considérant les défauts électroniques dans NiO comme $Ni^{\cdot\cdot\cdot}$ ou Ni_2O_3, et les électrons quasi-libres dans ZnO comme Zn^o. Nous avons alors :

$$\begin{array}{l} Ni_2O_3 + CO \rightarrow 2\,NiO + CO_2 \\ 2\,NiO + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow Ni_2O_3 \\ \hline CO + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2 \end{array}$$

et :

$$\begin{array}{l} Zn + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow ZnO \\ ZnO + CO \rightarrow Zn + CO_2 \\ \hline CO + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2 \end{array}$$

Ainsi, on comprend que dans NiO le centre actif soit le manque électronique (Ni_2O_3), et dans ZnO l'électron (Zn).

Le fait, trouvé dans nos expériences, que la température de catalyse est d'environ 200° plus basse pour NiO que pour ZnO, a une signification générale. Dans la littérature, on trouve [13] que tous les conducteurs *p* examinés exigent des températures moins élevées que les conducteurs *n*. Nous expliquons cela par le fait que dans le cas des conducteurs *n* l'énergie d'activation est augmentée par l'énergie d'adsorption de l'oxygène.

Conclusion.

On a vu que les faits confirment le point de vue qu'une transition d'électrons entre réactif et catalyseur a lieu pendant la catalyse. Mais on doit tenir compte du fait nouveau que la même réaction peut être donatrice sur un catalyseur *p* et acceptrice sur un catalyseur *n*.

Munich, Institut de Chimie physique de l'Université.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Par exemple G.-M. Schwab. — *Disc. Far. Soc.* (1950), **8**, 166.
(2) C. Wagner. — *J. chem. Physics* (1950), **18**, 69.
(3) R. M. Dell, F. S. Stone et P. F. Tiley. — *Trans. Far. Soc.* (1953), **49**, 201.
(4) K. Hauffe, R. Glang et H. J. Engell. — *Z. phys. Chem.* (1952), **201**, 223.
(5) E. J. W. Verwey, P. W. Haayman, F. C. Romeyn et G. W. Oosterhuit. — *Philips Res. Rep.* (1950), **5**, 173.
(6) K. Hauffe et A. L. Vierk. — *Z. phys. Chem.* (1951), **196**, 160.
(7) G.-M. Schwab, R. Staeger et H. H. von Baumbach. — *Z. phys. Chem.* (1933), **B 21**, 65.
(8) E. W. Garner. — *Journ. Chem. Soc.* (Lond.), **1947**, 1239.
(9) G.-M. Schwab et G. Drikos. — *Z. phys. Chem.* (1942), **B 52**, 234.
(10) G.-M. Schwab, Mavrakis, Grintzos et E. Roth. — *Structure and Properties of Solid Surfaces*, Nat. Res. Counc. U.S.A., 1952.
(11) Par exemple D. A. Dowden. — *J. chem. Soc.* (Lond.), **1950**, 242.
(12) M. Boudart. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1952), **74**, 531.
(13) G.-M. Schwab et J. Block. — *Z. phys. Chem.*, 1954, sous presse.

DISCUSSION

M. Molinari. — Il est probablement intéressant de comparer les résultats obtenus par le Professeur Schwab avec ceux publiés par Parravano (*J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 1448, 1452). Parravano a étudié la réaction oxyde de carbone-oxygène sur les catalyseurs suivants : NiO ; NiO + 0,01 % Ag_2O ; NiO + 1 % Ag_2O ; NiO + 0,1 % Li_2O ; NiO + 0,01 % Cr_2O_3 ; NiO + 0,01 % CeOe ; NiO + 1 % $NiCl_2$; NiO + 0,01 % WO_3.

Les résultats obtenus sont :

1) dans l'intervalle de température 100-180°, l'énergie d'activation est la même pour tous les catalyseurs (environ 3 kcal./mole) et la cinétique est du type :

$$-\frac{d\rho}{dt} = k \cdot \rho_{O_2}^{0,5} \cdot \rho_{co}^{0,5}$$

2) dans l'intervalle de température 180-200° C, l'énergie d'activation dépend de l'impureté ajoutée. Elle est de 13,7 pour NiO pur ; l'addition de cations à valence supérieure à Ni^{++} l'abaisse à 6,5 pour NiO + 0,01 % WO_3 ; au contraire, l'addition de cations à valence inférieure l'élève à 18,0 pour NiO + 0,01 % Li_2O. La cinétique est du type :

$$-\frac{d\rho}{dt} = k \cdot \rho_{O_2}^{0.2} \cdot \rho_{co}^{1}$$

Les résultats du Professeur Schwab donnent, dans l'intervalle de température 220-450°, une cinétique du type :

$$-\frac{d\rho}{dt} = k \cdot \rho_{co}$$

cependant que l'addition de cations à valence supérieure porte l'énergie d'activation de 16 à 19 et l'addition de cations à valence inférieure de 16 à 13 environ.

Je crois que cette comparaison montre qu'il faut être très prudent avant de tirer des conclusions sur la dépendance des propriétés catalytiques d'un semiconducteur de ses propriétés électriques.

M. Schwab. — Dans notre première publication, nous avons déjà fait la remarque que nous ne comprenions ni comment ces résultats ont été acquis ni comment ils pouvaient être expliqués par la théorie d'échange d'électrons, qui exigerait le contraire. Je suis informé que M. Parravano lui-même est maintenant d'avis qu'il n'y a aucune relation entre ses résultats et la semiconduction. J'imagine que ses nombres ne sont pas dus à ce que la température était différente de la nôtre, mais plutôt à sa méthode de mesure.

M. Molinari. — La méthode employée par Parravano pour la détermination de l'énergie d'activation a été contrôlée par le même auteur en employant pour deux catalyseurs la méthode usuelle. Les résultats obtenus par les deux méthodes sont en très bon accord.

M. Natta. — L'interprétation donnée par le Professeur Schwab pour expliquer le comportement différent des catalyseurs contenant de l'oxyde de zinc et des catalyseurs au nickel dans la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone par l'oxygène trouve une confirmation dans les réactions de réduction de l'oxyde de carbone par l'hydrogène. A la même température par exemple 350-400° C, sous la même pression de la phase gazeuse (à condition qu'elle soit suffisamment élevée), pour la même composition de la phase gazeuse, le nickel, accepteur d'électrons, catalyse la formation de méthane ou de carbone élémentaire, tandis que l'oxyde de zinc, donateur d'électrons, catalyse la production de composés organiques oxygénés.

La propriété de l'oxyde de zinc d'être donateur d'électrons est augmentée, dans les réactions d'hydrogénation, par la présence d'atomes de zinc métallique dans un réseau imparfait d'oxyde de zinc. Il est vraisemblable qu'il est beaucoup plus difficile que les atomes de zinc métallique puissent demeurer stables dans la réaction d'oxydation étudiée par Schwab à la pression ordinaire que dans les réactions d'hydrogénation sous haute pression. Ainsi s'explique la faible activité catalytique de l'oxyde de zinc dans l'oxydation de l'oxyde de carbone.

L'ordre de réaction observé par le Professeur Schwab confirme que la vitesse de réaction dépend de la concentration des réactifs dans la phase adsorbée plus que de la concentration en phase gazeuse. Le nickel adsorbe plus fortement l'oxygène que l'oxyde de carbone et c'est pourquoi la réaction est d'ordre nul par rapport à l'oxygène.

La formule cinétique trouvée par le Professeur Schwab pour l'oxyde de zinc est analogue à celle que l'on peut prévoir pour une réaction de surface entre molécules chimisorbées quand les constantes d'adsorption sont à peu près du même ordre de grandeur pour l'oxyde de carbone et pour l'oxygène ; toutefois, avec une telle interprétation, le polynôme du dénominateur de la formule de Schwab devrait être élevé à une puissance plus grande que un.

M. Gray. — Le Professeur Schwab a fait une extension très intéressante du travail effectué à Bristol. Il faut cependant prendre quelques précautions quant à l'interprétation des résultats. Il est nécessaire de bien distinguer la conductivité de la masse solide des grains de celle de la surface, notamment dans le cas présent, en vue d'une interprétation dépassant l'observation qualitative.

Les écarts existant entre les résultats du Professeur Schwab et ceux de Parravano s'expliquent facilement si l'on observe que dans le domaine des températures élevées les caractéristiques de la masse solide des grains interviennent considérablement plus que dans la région des températures plus basses, où Parravano observe en effet des différences.

Il n'est pas déraisonnable de penser que l'on rencontre des difficultés de ce genre en comparant des résultats obtenus dans une région où l'état d'oxydation de la couche superficielle peut avoir une influence plus importante que les propriétés

de la masse solide avec les résultats obtenus aux températures élevées où prédominent les propriétés de la masse solide des grains.

M. Schwab. — Il faut sans doute être très reconnaissant à M. Gray de nous avoir donné pour la première fois une possibilité d'expliquer le désaccord entre les résultats de Parravano et les nôtres. Il est vrai que nous ne connaissons pas nos semi-conducteurs à fond, mais, pour l'instant, nous nous bornons à comparer qualitativement le sens des variations de conductibilité et de catalyse. On voit que cela conduit à des résultats ; cependant, sans doute, cette méthode devra être suivie plus tard par l'étude quantitative dans le sens du Dr Gray pour conduire à des aspects plus exacts.

M. Germain. — Je pense que l'énergie d'activation de conduction est la grandeur électrique à mettre en parallèle avec l'énergie d'activation de la réaction catalysée. De telles mesures ont-elles été faites sur le catalyseur à oxyde de nickel par exemple ?

M. Schwab. — L'énergie d'activation de la conductivité électrique n'a pas été mesurée par nous, mais nous nous sommes appuyés sur des mesures d'autres auteurs.

M. Laffitte. — 1) Le Professeur Schwab a dit avoir employé une méthode quasi-statique de manière à éviter des retards éventuels dus à une trop lente diffusion. Avait-il auparavant fait des expériences à l'aide d'une méthode statique et ayant permis de mettre en évidence la lenteur de la diffusion ? Il semble d'après, ce qu'a dit M. Molinari, que Parravano ait utilisé, tout au moins dans certains cas, une méthode statique.

2) Les variations de la pression ont été mesurées à l'aide d'un manomètre. Quelle était la précision et n'aurait-il pas été préférable d'employer un dispositif d'enregistrement continu de la pression ?

3) Avec les catalyseurs à oxyde de zinc, le Professeur Schwab a constaté que la vitesse de la réaction ne devenait appréciable qu'au-delà de 500° C. Or, en phase gazeuse (en absence de catalyseur) pour le mélange $2\ CO + O_2$, le minimum de la « péninsule d'explosion » est situé au voisinage de 600° C pour une pression de 50 à 100 mm de mercure. Dans ces conditions, le Professeur Schwab n'a-t-il jamais eu d'explosion ?

4) Enfin, je désirerais savoir quelle est la précision avec laquelle ont été obtenues les énergies d'activation, en particulier dans le cas de l'oxyde de zinc, où on les a obtenues d'après le coefficient de température de la vitesse initiale.

M. Schwab. — Nous n'avons pas essayé d'appliquer la méthode purement statique, parce que nous savions déjà, par notre expérience antérieure, que le régime quasistatique est à préférer. En ce qui concerne l'enregistrement automatique des pressions qui aurait donné des résultats plus précis, je peux répondre que, dans la plupart des cas, pour les mesures de catalyse, il n'importe pas tant d'assurer une précision extrême des mesures mêmes que la stabilité des conditions et du catalyseur.

M. Sachtler. — Il me semble qu'il faut distinguer entre deux groupes de réactions chimiques, suivant que : 1) la phase réagissante est identique à la couche chimisorbée ou 2) que la phase réagissante est différente de la couche chimisorbée. Le parallélisme, trouvé par le Professeur Schwab, entre la nature électronique des catalyseurs et leur activité catalytique démontre que ces réactions appartiennent au premier groupe. Par contre, les expériences de Kummer et Emmett (*J. Phys. Chem.*, 1952, **56**, 258-61) sur l'échange entre l'hydrogène et le deutérium démontrent que, pour cette réaction, la phase réagissante est sans doute différente de la couche adsorbée. Dans ce dernier cas, où probablement la « deuxième couche adsorbée » est le porteur de la réaction, un simple parallélisme entre la nature électronique et l'activité du catalyseur ne semble pas probable.

M. Schwab. — Il se peut que, dans les réactions de l'hydrogène, c'est-à-dire la conversion du para-hydrogène et l'échange du deutérium, la seconde couche joue un rôle. Mais, dans des réactions vraiment chimiques, où des molécules doivent être dissociées, je ne peux pas imaginer une telle éventualité. Les réactions de l'hydrogène ne constituent pas des modèles complets des réactions d'hydrogénation et déshydrogénation.

VARIATIONS PAR ADSORPTION D'OXYGÈNE DE LA SEMI-CONDUCTIVITÉ DE FILMS MINCES D'OXYDE CUIVREUX

par R. DERRY, W. E. GARNER et T. J. GRAY
(Department of physical an inorganic Chemistry of the University,
Woodland Road, Bristol)

SOMMAIRE

L'activité vis-à-vis de l'oxygène de films minces d'oxyde cuivreux, produits par vaporisation, dépend considérablement des conditions de préparation. Elle est très fortement accrue après que le film ait été rendu fragile par l'hydrogène. L'activité décroît considérablement si le film est recuit à 230-250° C, et est détruite par la vapeur de mercure. Il semble cependant que les principaux effets observés se manifestent aux aires de dislocations produites quand le film a été rendu fragile.

On a étudié, dans l'intervalle 130-200° C, les énergies d'activation du phénomène de conduction sous vide poussé et dans le cas de la saturation avec de l'oxygène gazeux, la cinétique de l'adsorption et de la « désorption », et les variations des vitesses d'adsorption en fonction de la pression d'oxygène. On a également examiné l'influence d'une décharge électrique silencieuse dans l'oxygène gazeux ainsi que les effets de l'hydrogène.

Les résultats sont explicables en fonction des deux phénomènes composants suivants :

$$O_{2\,ads} + 2\,Cu^{+} \rightarrow 2\,O^{-} + 2\,Cu^{++} \qquad (1)$$

$$O^{-} + Cu^{+} \rightarrow O^{=} + Cu^{++} \qquad (2)$$

Le premier stade correspond à la dissociation de l'oxygène moléculaire adsorbé donnant deux ions O^{-}, et le second à la conversion de O^{-} en $O^{=}$. Ce dernier stade se produit comme conséquence de la diffusion de Cu^{+} à la surface avec formation d'une lacune réticulaire. La lacune diffuse alors jusqu'aux aires de dislocation et y est alors capturée. L'accroissement de conductivité qui se produit par adsorption d'oxygène s'explique par la capture de lacunes réticulaires aux discontinuités de la surface et à l'intérieur du film.

La vitesse d'adsorption de l'oxygène, telle qu'elle est mesurée par conductivité, augmente avec la pression d'oxygène et tend vers une valeur constante à environ 0,1 mm d'oxygène. Les relations observées pour l'adsorption de l'oxygène moléculaire sont en accord avec l'équation de FREUNDLICH. La vitesse d'adsorption sous pression d'oxygène constante est d'un ordre supérieur à l'unimoléculaire et est, probablement, bimoléculaire, en accord avec l'équation (1). On en conclut que le stade (1) est celui qui commande la vitesse, le second étant très rapide. Cela est en accord avec la réactivité chimique de l'oxygène adsorbé, vis-à-vis de l'oxyde de carbone et du gaz carbonique à la température ambiante, activité qui décroît rapidement avec le temps. Dans la « désorption », l'opposé de l'acte (2) commande la vitesse et est très complexe.

La semi-conductivité de cristaux d'oxyde cuivreux obéit, entre la température ambiante et 1.000° C, lorsque les mesures sont effectuées sous un vide poussé, à la relation :

$$K = A_1\, e^{-\varepsilon_1/kT} + A_2\, e^{-\varepsilon_2/kT} \qquad \text{(réf. 1)}$$

Cette relation montre l'existence de deux mécanismes de conduction, l'un opérant à haute température, l'autre à basse température. La conductivité à haute température est reproductible pour des échantillons d'antécédents thermiques très différents, tandis que la conductivité à basse température est sensible à la structure et aux impuretés. Les caractéristiques de la conductibilité à haute température ont été convenablement interprétées par WAGNER et ses collaborateurs (2) comme étant dues aux sites cathioniques vacants mobiles, répartis dans tout le réseau. Ainsi, l'accroissement de conductibilité se produisant par apport d'oxygène à 800-1.000° est en accord avec l'équation :

$$O_{2\,(gaz)} + 4\,e^{-} \rightleftarrows 2\,O^{2-} + 4\,\square(e^{-}) + 4\,\square(Cu^{+}) \qquad (1)$$

où $\square(e^{-})$ est probablement un ion Cu^{++} et $\square(Cu^{+})$ un site cathionique vacant. La conductibilité à basse température a été interprétée par l'immobilisation de lacunes réticulaires durant le refroidissement en partant de hautes températures, ou leur inclusion pendant la préparation de l'oxyde en partant de cuivre métallique. Comme la conductivité aux basses températures est sensible à la structure, il est probable que les lacunes réticulaires se situent aux surfaces de discontinuité telles que celles qui se produisent en association avec les frontières mosaïques ou granulaires. Sur la base de cette conception, l'énergie d'activation du phénomène de conduction sera plus faible lorsque les vacances réticulaires et les ions Cu^{++} qui les accompagnent seront fixées à une discontinuité, que lorsqu'elles se meuvent librement dans le réseau.

On dit souvent que la conductibilité montrée par l'oxyde cuivreux aux basses températures et sous un vide poussé est une conductibilité « massique », les lacunes réticulaires étant uniformément distribuées à travers la masse du cristal. On rapporte l'accroissement de conductivité par adsorption d'oxygène à une « conductivité de surface », étant donné, surtout, la force des observations de DUBAR (3) qui a montré que la conductivité est plus grande lorsqu'on la mesure parallèlement aux faces adsorbantes que lorsqu'on la mesure perpendiculairement. Ses expériences, cependant, n'excluent pas la possibilité

d'une pénétration de l'oxygène dans le réseau, à des profondeurs limitées telles que celles que l'on rencontre dans ces films.

On peut exprimer au moyen de trois stades les traits généraux de l'interaction de l'oxygène avec l'oxyde cuivreux :

$$O_2 + Cu^+ \rightarrow O_2^- + Cu^{++} \qquad (2a)$$

$$O_2 + 2\,Cu^+ \rightarrow 2\,O^- + 2\,Cu^{++} \qquad (2b)$$

$$O^- + Cu^+ \rightarrow O^{--} + Cu^{++} + 2\,\square(Cu^+) \qquad (3)$$

$$\text{Diffusion de } \square(Cu^+) + Cu^{++} \text{ aux aires de dislocation} \qquad (4)$$

L'équation (2*b*) représente l'adsorption de l'oxygène sous forme d'ions O^- avec la formation de charge d'espace. (3) représente l'incorporation de l'oxygène dans le réseau avec la production de lacunes réticulaires et (4), enfin, représente la diffusion de vacances à des emplacements où elles sont fixées.

Expériences.

Les méthodes utilisées dans la préparation de films de cuivre métalliques, leur oxydation en Cu_2O et la mesure de la conductibilité électrique par des méthodes de courants alternatif ou continu, ont été décrites par Gray ([4]). L'épaisseur des films de Cu_2O variait entre 300 et 5.000 Å, mais la majorité des expériences a été effectuée sur des films d'environ 1.000 Å. Il y avait de très fortes variations d'activité de ces films vis-à-vis de l'oxygène, dues aux variations des conditions de dépôt qu'il était difficile de maîtriser. On augmentait l'activité de films inactifs par réduction avec l'hydrogène à 200° C et réoxydation consécutive. Cela offrait le risque de rendre le film « fragile ». On a trouvé des différences d'activité allant jusqu'à 10^4.

La conductibilité du film était mesurée sous vide et en présence d'oxygène sous des pressions s'échelonnant de 10^{-4} à 10^{-1} mm. et à des températures allant de 0° à 200° C. On a mesuré la vitesse de variation de la conductibilité en fonction du temps et les valeurs à l'équilibre. Durant la mise sous vide du film oxydé à 200° C, la conductibilité revenait à sa valeur initiale et l'on pouvait répéter jusqu'à cinquante fois, sans variation appréciable de l'état du film, l'opération d'oxydation et de mise sous vide, à condition de ne pas porter le film à une température supérieure à 230° C. Malheureusement les quantités d'oxygène adsorbé étaient trop faibles pour pouvoir être mesurées avec précision, même par emploi de jauges de Pirani très sensibles. Cependant on peut, en se servant des mesures à la jauge de Pirani, estimer que l'adsorption totale d'oxygène était, au bout d'environ 50 cycles, approximativement 2 % de l'oxygène dans le film d'oxyde cuivreux, soit 0,04 % par cycle. De fortes pressions d'oxygène ou des traces de mercure désensibilisaient le film. Ses effets sont montrés figure 1.

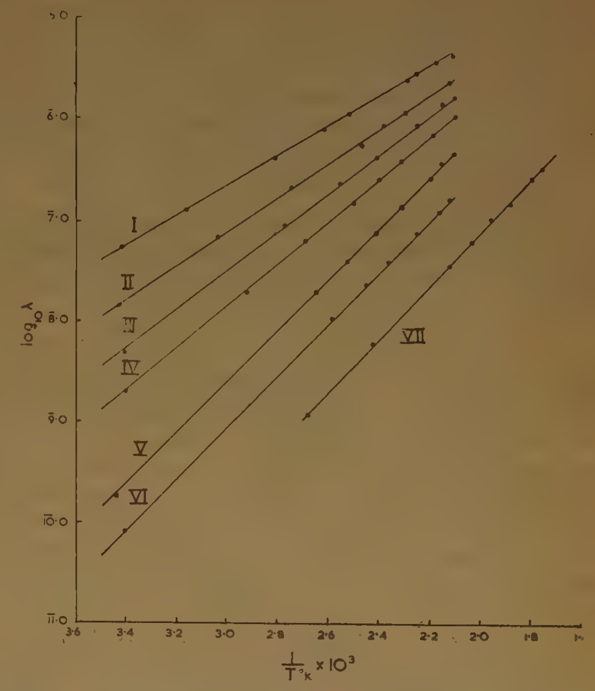


Fig. 1. — Coefficients de température d'un film de Cu_2O contenant des quantités variables d'un excès d'oxygène. *Remarque* : le tracé VII est relatif au film empoisonné au Hg.

Coefficient de température du phénomène de conduction.

La conductivité a été mesurée entre 200° C et l'ambiante pour le film d'oxyde cuivreux : *a)* après mise sous vide à 200° C ; *b)* en présence d'oxygène gazeux et *c)* après réduction par des quantités limitées d'hydrogène. Cela donne un grand domaine de concentrations d'oxygène dans l'oxyde cuivreux. Les résultats sont reportés dans la figure 1. On peut voir, d'après les chiffres du tableau I, que l'énergie

Tableau I

	Conductivité mhos à 167° C	Energie d'activation kcal.
I oxygéné	$2{,}24 \times 10^{-6}$	6,7
II sous vide	$1{,}11 \times 10^{-6}$	7,65
III réduit par H_2	$6{,}45 \times 10^{-7}$	8,65
IV —	$3{,}76 \times 10^{-7}$	9,4
V —	$1{,}412 \times 10^{-7}$	11,4
VI —	$5{,}25 \times 10^{-8}$	11,6
VII empois. au Hg	$1{,}15 \times 10^{-8}$	12,1

d'activation décroît lorsque la conductivité augmente. Le modèle de WILSON-FOWLER ([5], [1]) pour les semi-conducteurs n'est pas applicable à ces résultats. Il donne des valeurs beaucoup trop fortes pour le nombre de centres d'impuretés, qui, dans certains cas, sont supérieurs au nombre d'atomes dans l'oxyde. L'équation donne aussi des valeurs qui décroissent lorsque la teneur en oxygène augmente. Les énergies d'activation sont sensibles à la structure et varient d'un film à l'autre.

Comme dans tout l'intervalle de concentration on obtient des droites lorsqu'on porte log λ en fonction de 1/T, il apparaît peu probable qu'une équation du type :

$$\lambda = A_1 \, e^{-\varepsilon_1/kT} + A_2 \, e^{-\varepsilon_2/kT}$$

puisse expliquer convenablement le comportement de tels systèmes. En établissant une telle relation, on a admis que la conductibilité est donnée par la somme de deux termes, l'un dû à l'oxygène adsorbé produisant des centres d'impuretés à la surface, avec une énergie d'activation ε_1, et l'autre, dû aux centres d'impuretés uniformément distribués dans la masse du film, avec une énergie d'activation ε_2. On montrera, en se servant d'arguments développés ultérieurement, que les lacunes réticulaires produites par l'oxygène adsorbé, pénètrent dans le film à une profondeur considérable. C'est pourquoi il apparaît que les vacances réticulaires dues à l'adsorption d'oxygène ne peuvent pas se distinguer nettement, en ce qui concerne leur localisation, de celles qui existent lorsque le film est sous vide ou a été traité par l'hydrogène.

Variations de conductibilité par apport d'oxygène.

Avec un film récemment oxydé, les toutes premières expériences donnent, en général, des résultats anormaux, dus à la présence de cuivre soit interstitiel, soit en tant que métal. Après cette période initiale, on peut effectuer jusqu'à 50 essais de très bonne reproductibilité en ce qui concerne tant la valeur de la conductibilité à l'équilibre que la vitesse de variation de la conductibilité par apport d'oxygène.

Avec les oxydes du type *p*, le nombre *n* de centres d'impuretés sera proportionnel à la quantité d'oxygène fixée. Si l'énergie d'activation ε du phénomène de conduction était indépendante du nombre de centres d'impuretés, le nombre de trous positifs dans la bande de conduction, n_f^+, serait alors proportionnel à $\sqrt{n}$. Cela signifierait, par conséquent, que toute variation de conductivité serait telle que la quantité d'oxygène absorbée varierait comme λ^2. Dans un ancien article de GRAY et SAVAGE ([6]), on trouve que, pour de nombreux films, on a jusqu'à 80 % de la réaction :

$$d\lambda^2/dt = k\,(\lambda_\infty^2 - \lambda_t^2) \qquad (5)$$

où λ_∞ est la conductivité du film à l'équilibre, λ_t la conductivité à l'instant *t*, l'état initial dans l'adsorption étant représenté par un mécanisme du second ordre. Avec les films utilisés au cours du présent travail et aussi avec ceux de S. D. SAVAGE ([8]), la relation du second degré :

$$d\lambda^2/dt = k\,(\lambda_\infty^2 - \lambda_t^2)^2 \qquad (9)$$

donne un accord meilleur. La relation (6), cependant, n'est valable que pour environ 80 % du phénomène d'absorption. On donne, dans la figure 2, un report typique du 2e ordre, en utilisant la méthode de tracé tangentiel. On ne peut cependant pas conclure définitivement, sur la base de ces résultats, que le phénomène est du second ordre car, comme on l'a montré précédemment, ε varie avec la concentration d'oxygène dans le film. On ne peut, cependant, pas effectuer de corrections dues à la variation d'énergie d'activation, car cette variation en fonction de la concentration n'a pu être mesurée avec une précision suffisante. L'équation d'ELOVICH :

$$\frac{dq}{db} = A\, e^{-\alpha q}$$

ne donne pas un tracé acceptable.

Energie d'activation pour l'absorption.

Les constantes de vitesse ont été déterminées à l'aide de la relation (6), sous des pressions d'oxygène constantes. Les résultats, pour une des séries, sont donnés figure 3. Des séries différentes donnant des valeurs de l'énergie d'activation de 15 à 23 kcal., variant avec l'activité du film.

Désorption.

Après l'achèvement de l'absorption de l'oxygène et l'établissement d'une conductibilité constante, si l'on ramène la pression dans le vase à réaction à 10^{-6} mm. Hg, la conductivité décroît lentement jusqu'à sa valeur initiale. Ce phénomène est lent et demande environ 24 heures à 200° C alors que l'absorption est complète en 30-60 minutes. Une relation du second degré ne s'applique qu'aux premiers 10 % de la désorption. Une relation du quatrième degré semble être valable dans les deux régions du phénomène de décroissance et l'équation d'ELOVICH donne le meilleur accord. Les graphiques correspondants sont donnés figure 4. L'énergie d'activation a été calculée à partir des constantes de vitesse du second

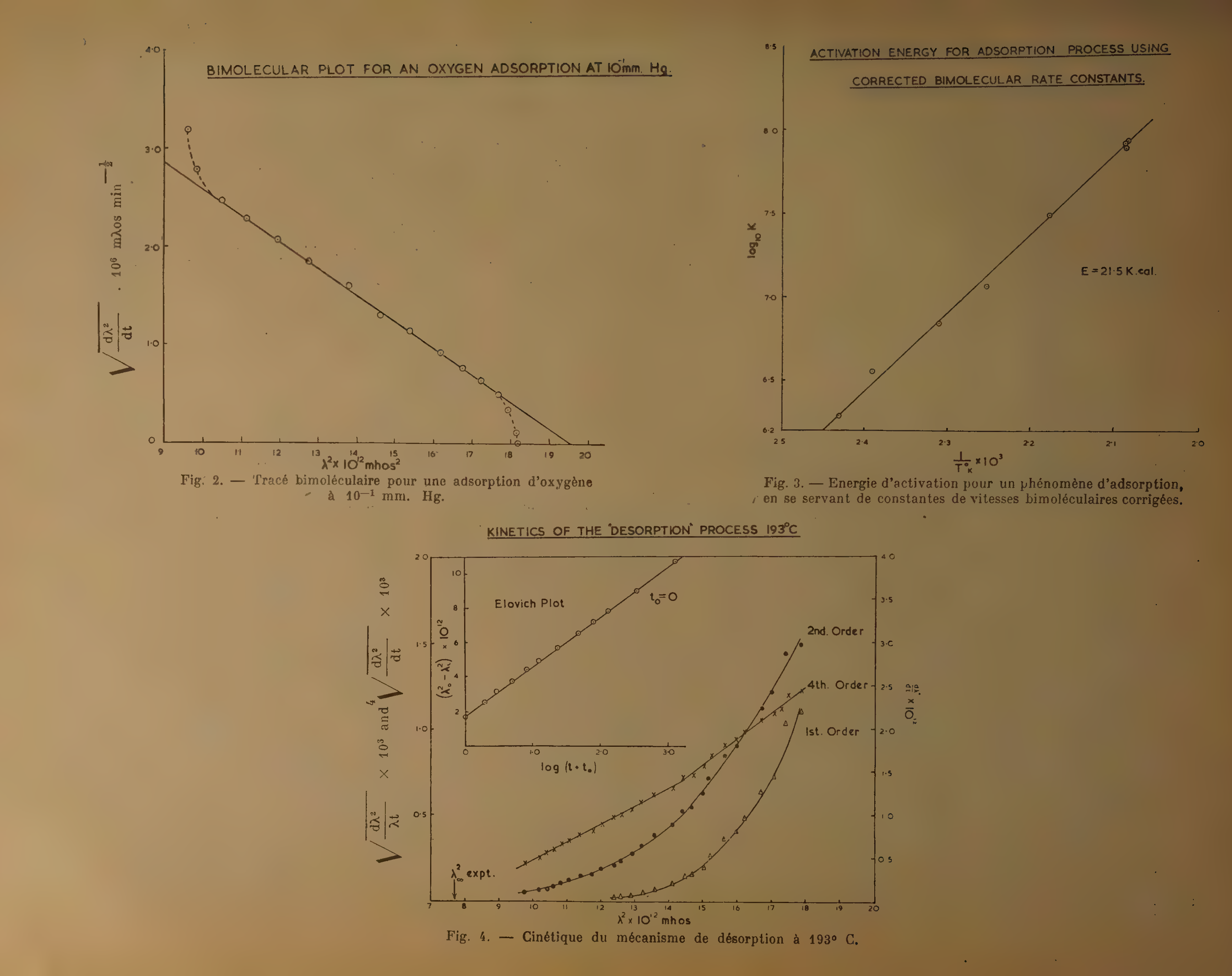


Fig. 2. — Tracé bimoléculaire pour une adsorption d'oxygène à 10^{-1} mm. Hg.

Fig. 3. — Energie d'activation pour un phénomène d'adsorption, en se servant de constantes de vitesses bimoléculaires corrigées.

Fig. 4. — Cinétique du mécanisme de désorption à 193° C.

ordre et l'on a trouvé que E était de 25 kcal. On a également calculé l'énergie d'activation à partir des données des zones où s'appliquent les relations du 4e ordre et l'on y a trouvé les mêmes valeurs pour E, à savoir 27,5 kcal. (fig. 5).

Variation de la conductivité avec la pression d'oxygène.

La valeur d'équilibre de la conductibilité croît avec la pression d'oxygène. On trouve, pour une pression donnée d'oxygène, la même valeur de conductivité, que l'on ait atteint la pression d'étude par voie croissante ou par voie décroissante. Il n'y a donc aucun doute que nous avons affaire à un phénomène d'équilibre. La figure 6 donne une série de résultats à deux températures sous une pression d'oxygène supérieure à 1 mm ; le film est désactivé.

Vitesses d'adsorption.

Elles sont fonction de la pression d'oxygène, c'est-à-dire que :

$$d(O_2)/dt = f(O_2)$$

Le tracé (fig. 7) du log de la constante de vitesse du second ordre en fonction de log p_{O_2} donne une ligne droite. Par conséquent $d(O_2)/dt = k(O_2)^n$. Nous avons : $n = 0{,}41$ à 193° C et $n = 0{,}45$ à 164° C. On peut retrouver ce type d'expression en admettant que la molécule d'oxygène est adsorbée selon l'équation de Freundlich et que la vitesse d'incorporation de l'oxygène est proportionnelle à l'oxygène moléculaire adsorbée.

Effet du passage de décharge de fréquence-radio dans l'oxygène.

La vitesse de fixation de l'oxygène est fortement accrue par l'ionisation du gaz au-dessus du film, et les variations totales de conductibilité sont plus fortes qu'avec l'oxygène moléculaire. Comme le phénomène d'incorporation de l'oxygène dans le réseau implique la formation d'ions oxygène, l'effet principal de la décharge peut s'interpréter en admettant que celle-ci fait présenter à la surface un oxygène sous forme dissociée, en partie sous forme d'ions au lieu de voir la molécule d'oxygène se dissocier et s'ioniser sur la surface, processus lent qui gouverne la vitesse. Ce mécanisme lent peut être soit (2 *a*), soit une combinaison de (2*a*) et (2*c*), suivi d'un phénomène rapide incorporant l'oxygène dans le réseau :

$$O_2 + Cu^+ \rightarrow O_2^- + Cu^{++} \qquad (2\,a)$$

$$O_2^- + Cu^+ \rightarrow 2\ O^- + Cu^{++} \qquad (2\,c)$$

Les réactions (2 *a*) et (2 *c*) sont remplacées par la dissociation directe de l'oxygène dans la phase gazeuse, suivie par l'adsorption de l'oxygène atomique.

On donne figure 8 en tirets les variations de conductivité par application de la décharge, et en trait plein le processus de rétablissement. Le premier accroissement de la conductivité est celui que donne la molécule d'oxygène. L'application de la décharge ne saurait être trop longue, car il y a une certaine désactivation du film. Après arrêt de la décharge, la conductivité revient à une valeur notablement inférieure à la valeur initiale en présence d'oxygène. Cela s'associe à une disparition d'oxygène de la phase gazeuse, montrée figure 8. Cette disparition peut être imputée à la formation de CuO, lequel, ne pouvant adsorber de l'oxygène, désactive le film. Dans les tout premiers traitements, il y a des minima dans les courbes de récupération.

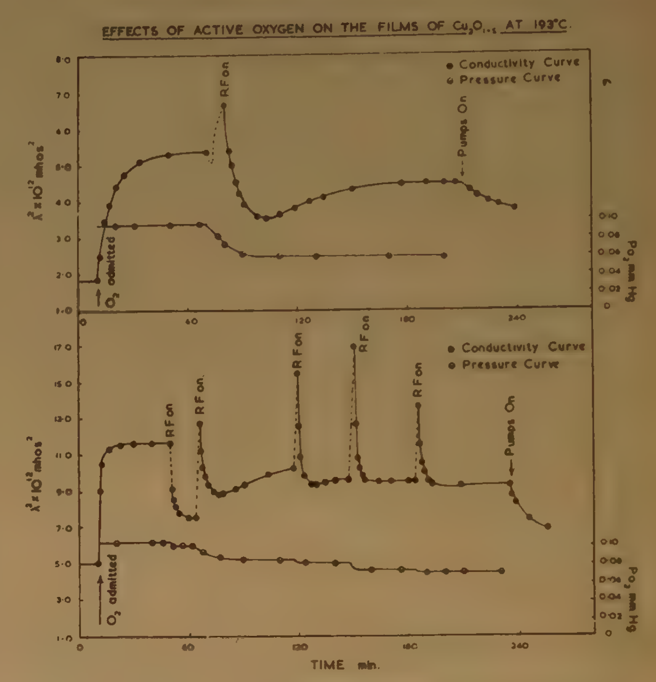


Fig. 8. — Effets de l'oxygène actif sur les films de Cu_2O_{1+x} à 193° C.

Discussion.

Les expériences de Garner, Stone et Tiley (7) ont montré que, à température ambiante, la poudre d'oxyde cuivreux absorbe deux atomes d'oxygène pour chacun des ions cuivreux de sa surface, avec une chaleur d'adsorption de 55 kcal./mol. O_2. La

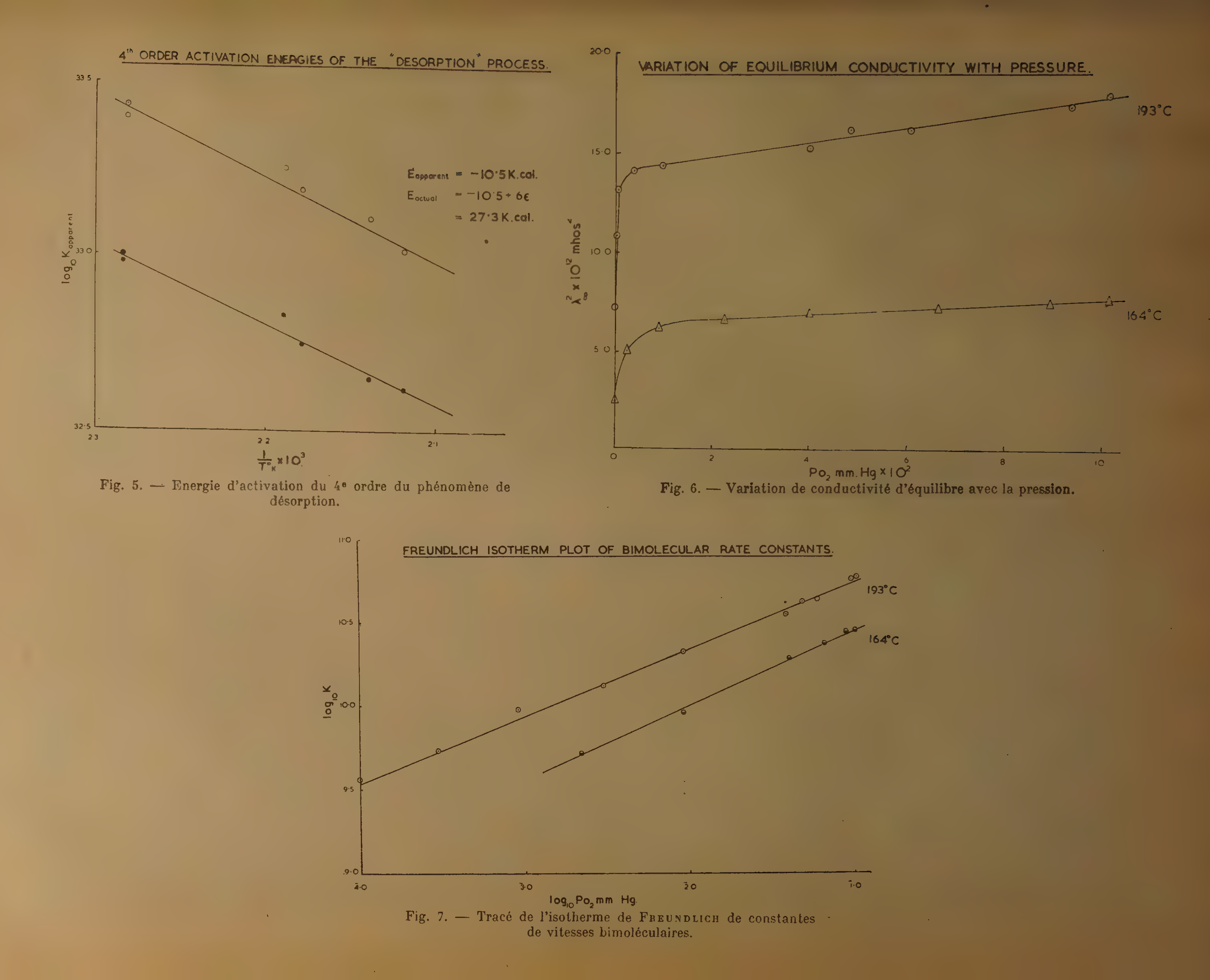


Fig. 5. — Energie d'activation du 4e ordre du phénomène de désorption.

Fig. 6. — Variation de conductivité d'équilibre avec la pression.

Fig. 7. — Tracé de l'isotherme de FREUNDLICH de constantes de vitesses bimoléculaires.

chaleur d'adsorption est approximativement indépendante du recouvrement de la surface jusque, au moins, un atome d'oxygène pour deux ions cuivreux de la surface. La chaleur libérée par l'absorption est comparable, en grandeur, à celle que libère l'oxydation de Cu_2O en CuO : 67 kcal./mol. O_2, de sorte que l'état final de l'adsorption doit comporter une proportion considérable d'ions $O^=$. Comme chaque atome d'oxygène, en devenant $O^=$, peut donner deux lacunes réticulaires, $\square(Cu^+)$, tous les oxygènes absorbés ne peuvent rester dans les quelques premières couches de la surface et certains d'entre eux doivent se propager à l'intérieur du film. Le déplacement de l'oxygène à l'intérieur du film est causé par la diffusion des ions cuivre vers la surface (*).

Les conclusions ci-dessus sont étayées par les réactions chimiques de l'oxygène adsorbé. Sa réactivité vis-à-vis de l'oxyde de carbone et de l'anhydride carbonique pour donner l'ion CO_3 diminue avec le temps. Ainsi, par exemple, la fixation de gaz carbonique par la surface est beaucoup plus grande si l'oxygène et le gaz carbonique sont introduits ensemble que si l'on introduit d'abord l'oxygène et le gaz carbonique ensuite. Ces expériences peuvent s'interpréter sur la base de la formation d'oxygène absorbé à un haut degré de réactivité et sa disparition rapide à l'intérieur du réseau pour donner des ions $O^=$.

Aussi, les différents stades de la réaction semblent être :

$$O_2 + Cu^+ \rightarrow O_2^- + Cu^{++} \qquad (2\ a)$$

$$O_2 + 2\ Cu^+ \rightarrow 2\ O^- + 2\ Cu^{++} \qquad (2\ b)\ \text{ou}\ (2\ c)$$

suivi par :

$$O^- + Cu^+ \rightarrow O^= + Cu^{++} + 2\ \square(Cu^+) \qquad (3)$$

et, ou O_2^- ou O^- pourraient être la formule d'oxygène capable d'interaction rapide avec soit CO, soit CO_2.

La vitesse d'établissement de la conductivité, de 130° jusqu'à 200° C, est proportionnelle à $p^n_{O_2}$, ce qui montre que la vitesse d'absorption de l'oxygène dépend de la concentration d'oxygène moléculaire adsorbé sur la surface. La conductivité finale atteinte est donc fonction de la pression d'oxygène. Ces résultats appuient l'idée que la vitesse d'ionisation de l'oxygène moléculaire selon (2 *a*) ou (2 *b*) doit être le stade gouvernant la vitesse dans l'absorption. Cette idée est également étayée par le fait que lorsque l'oxygène est ionisé avant son absorption, la réaction devient instantanée. Ainsi, dans l'absorption de la molécule d'oxygène :

$$\frac{d[O_2]}{dt} = k\ p^n_{O_2}[Cu^+] \qquad (7)$$

(*) L'oxygène ne peut se déplacer que dans le réseau, car e réseau se déplace au-dessus de lui.

ce qui donne une relation du premier ordre par rapport à la concentration en Cu^+ dans la zone superficielle du solide, où :

$$\frac{d[O_2]}{dt} = k\ p^n_{O_2}[Cu^+]^2 \qquad (8)$$

ce qui donne une relation du second ordre. Il n'y a pas de preuve expérimentale suffisante pour trancher cette alternative, mais (8) semble avoir la plus forte probabilité.

Il y a quelque difficulté à interpréter ce qui se passe au cours de la désorption. Environ 10 % seulement de l'oxygène absorbé sont retirés de l'oxyde pulvérulent par pompage à 200° C. Une situation analogue se produit probablement avec les films d'oxyde. La plus grande partie demeure dans le film, mais même dans ce cas, la quantité restante est très faible devant le nombre d'atomes d'oxygène dans l'oxyde cuivreux (0,04 % par cycle). Cependant étant donné la reproductibilité des variations de conductivité lorsque l'oxygène moléculaire est adsorbé, il est clair que le gaz résiduel est situé à l'intérieur du film comme s'il était immobilisé au moins en ce qui concerne la conductivité, et a un effet négligeable sur l'activité du film.

L'établissement de concentrations élevées de lacunes réticulaires dans l'oxyde cuivreux conduira, dans un long essai, à la formation de noyaux d'oxyde cuivrique. Il y aura, cependant, des concentrations limites au-dessus desquelles la formation de noyaux sera très lente. Comme l'oxyde cuivrique n'absorbe pas l'oxygène, la formation d'oxyde cuivrique conduira finalement à une désactivation. Cela se produit lorsque l'oxyde est traité avec de l'oxygène ionisé ou avec de l'oxygène moléculaire à hautes pressions.

On peut avoir une vue plus nette des phénomènes si des dislocations à l'intérieur du film peuvent servir de pièges pour les électrons, les trous positifs et les lacunes. L'efficience des frontières en mosaïque pour la capture des électrons, des transpositifs et des vacances a été démontrée par MITCHELL et HEDGES [8] dans le cas des cristaux de bromure d'argent. Par illumination d'un cristal recuit de bromure d'argent, on a trouvé que l'argent métallique se dépose le long des frontières internes en mosaïque, dans des conditions où il ne se dépose pas sur les surfaces externes. Par absorption de rayonnement, un électron est séparé de l'ion brome selon :

$$Br^- + h\nu \rightarrow Br + e^-$$

et les trous positifs et les électrons sont mobiles et se déplacent jusqu'aux endroits où ils sont pris au piège. Les électrons sont surtout capturés aux dislocations associées aux frontières en mosaïque, mais quelques-uns des trous positifs sont capturés à la surface ce qui donne des molécules de brome qui s'évaporent

en donnant des sites réticulaires vacants. Cela provoque une charge d'espace qui est neutralisée par la diffusion des lacunes aux électrons capturés, en donnant des conditions favorables à la formation de noyaux d'argent.

Dans l'adsorption d'oxygène moléculaire sur l'oxyde cuivreux, il y aura initialement une double couche électrique entre les ions oxygène adsorbés et les ions cuivriques du réseau. La charge positive sur les ions cuivriques migrera vers les dislocations en créant une charge d'espace entre les dislocations et la surface. Sous l'action des gradients de potentiel, l'énergie d'activation pour la diffusion des ions cuivreux, 36 kcal. (9), sera réduite et des lacunes réticulaires se formeront et se propageront vers les dislocations. Si les concentrations des lacunes réticulaires et des trous positifs deviennent localement suffisamment élevées, il se formera des noyaux d'oxyde cuivrique. L'oxygène fixé en tant qu'oxyde cuivrique sera très difficile à retirer sous vide poussé : seul celui qui se trouve dans les couches superficielles pourra être facilement enlevé. Aussi, la réalisation d'une valeur d'équilibre de la conductivité par admission d'oxygène sur un film préalablement soumis à l'action du vide, sera due à un équilibre entre trois phénomènes : *a)* adsorption, *b)* désorption vers la phase gazeuse, et *c)* mouvement des ions métalliques vers l'extérieur et disparition d'oxygène vers les dislocations intérieures du film.

Lorsque le film est traité avec de l'oxygène dissocié par une décharge H. F., il y a production d'une forte concentration de lacunes, non seulement sur les aires de dislocation, mais aussi sur la surface du film. Cela conduit finalement à la formation de noyaux d'oxyde cuivrique sur la surface et à la désactivation du film. Le caractère compliqué de la courbe de récupération, dans ce cas, est probablement dû aux réarrangements se produisant durant la formation d'oxyde cuivrique.

On notera que l'énergie d'activation pour l'incorporation de l'oxygène dans l'oxyde cuivrique dépend de la structure. Ainsi, les phénomènes dont nous nous sommes occupés, dépendent des aires actives de la surface. L'énergie d'activation pour l'ionisation de l'oxygène moléculaire s'échelonne de 15 à 23 kcal. Il est intéressant de comparer ces chiffres avec les énergies d'activation des oxydations à basse température de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène. Elles sont, toutes deux, faibles : 11,4 kcal. pour CO et 3 à 4 kcal. pour H_2. Cette dernière est particulièrement intéressante car elle est bien plus faible que l'énergie moyenne d'activation de l'ionisation de l'oxygène. Il semblerait que, dans la réaction avec l'hydrogène, il y ait soit une espèce de court-circuitage du phénomène normal de dissociation — telle que la réaction de H_2 avec une forme activée d'oxygène — soit que la réaction se limite à un domaine spécialement étroit des sites actifs.

Ces deux réactions sont du premier ordre par rapport à la pression d'oxygène et indépendantes de la pression du gaz combustible. Cela implique un très rapide balayage des oxygènes loin des sites actifs, à une vitesse plus grande que celle à laquelle ils peuvent être livrés par le réseau. Ces réactions catalytiques à basse température sont, cependant, très largement indépendantes des phénomènes se passant en-dessous de la surface.

Nos remerciements vont à M. R. M. O'Keeffe pour son aide pour certaines des expériences, à Distillers C° Ltd, pour leur aide dans cette recherche et à la Shell Scholarship pour l'un d'entre nous. (R. D.)

BIBLIOGRAPHIE

(1) Anderson et Breenwood. — *Proc. Roy. Soc.*, 1952, **A 215**, 353.
(2) Gundermann, Hauffe et Wagner. — *Z. Phys. Chem.*, 1937, **B 37**, 148.
(3) Dubar. — *Ann. Phys.*, Paris, 1938, **9**, 5.
(4) Gray. — *Proc. Roy. Soc.*, 1949, **A 197**, 314.
(5) Mott et Gurney. — *Electronic Processes in Ionic Crystals*, 1940, 158.
(6) Gray et Savage. — *Trans. Far. Soc.*, 1950, n° 8, 250.
(7) Garner, Tiley et Stone. — *Proc. Roy. Soc.*, 1952, **A 211**, 472.
(8) Mitchell et Hedges. — *Phil. Mag*, 1953, 7, **44**, 357.
(9) Moore et Seliksen. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 1539.

DISCUSSION

M. Germain. — Je suis entièrement d'accord avec le point de vue du Dr Gray. Je voudrais signaler que j'ai mentionné, dans ma communication à cette réunion, la possibilité d'existence de jonction P-N dans les catalyseurs semiconducteurs. De plus, je pense que l'on devrait mettre en relief le fait que la distinction entre catalyseur P et N n'a de sens qu'à basse température et qu'elle ne signifie plus rien si le catalyseur est utilisé dans un domaine de température correspondant à celui de conductivité intrinsèque.

M. Gray. — Il semble très probable que l'on puisse attribuer un rôle important aux jonctions P-N dans de nombreux problèmes relatifs à la catalyse. Au point de vue de l'interprétation théorique quantitative, cela ajoute une nouvelle complication qui ne peut être ignorée. Cependant, ce n'est qu'en acceptant un modèle très compliqué et en l'étudiant en détail, plutôt qu'en se contentant d'un modèle simplifié à l'extrême, que l'on pourra développer avec ampleur une théorie de la catalyse.

L'ACTIVITÉ ET LES CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES DE CERTAINS CATALYSEURS DE DÉSHYDROGÉNATION ET DE DÉSHYDRATATION

par B. C. ALSOP et D. A. DOWDEN

(Research Department, Imperial Chemical Industries Limited, Billingham, Co. Durham)

SOMMAIRE

On a étudié la décomposition de l'isopropanol à 1 atm. et 300-500° C sur des séries de catalyseurs isolants ou semi-conducteurs.

Les catalyseurs isolants, appartenant aux systèmes magnésie-alumine et oxyde de zinc-alumine, ne provoquent que la déshydratation et l'on montre que l'activité est associée à la déficience en cations que présentent les réseaux des diverses formes d'alumine et de sa solution solide dans les spinelles. Les spinelles stœchiométriques ont une activité faible ou nulle.

La déshydrogénation sur le système oxyde de zinc-alumine n'a lieu qu'au voisinage de la composition du spinelle stœchiométrique ; elle est due à la présence d'une trace d'oxyde de zinc, qui confère au catalyseur des propriétés physiques spéciales.

Parmi les catalyseurs de déshydrogénation semi-conducteurs, à base d'oxyde de zinc, et contenant de petites quantités d'oxydes des éléments ayant des valences inférieures ou supérieures à 2, on a trouvé des relations significatives entre la conductibilité électrique, la luminescence et l'activité.

Le travail expérimental a démontré la grande difficulté qu'il y avait à obtenir des énergies apparentes d'activation précises avec les catalyseurs du type industriel ; il suggère que de nombreux résultats publiés dans la littérature sont sans valeur du fait de la présence de limitations de transport de masse non décelées. On suggère les conditions qui sont nécessaires à la mesure des énergies d'activation.

1. Introduction.

Les catalyseurs solides peuvent être classés en conducteurs électroniques (métaux et semi-conducteurs) et isolants [1] ; les théories et données de la physique de l'état solide conduisent à envisager, pour le premier groupe, une catalyse par oxydo-réduction et, pour le deuxième, une catalyse acide-base. Comme on le confirmera plus loin, dans la décomposition catalytique de l'isopropanol, les conducteurs favorisent la déshydrogénation tandis que les isolants provoquent la déshydratation.

La division n'est pas rigide et des anomalies majeures se révèlent, comme dans l'action déshydratante des bleus de tungstène. Des écarts, mineurs mais significatifs, existent : par exemple, la faible activité déshydrogénante de certains isolants classiques (MgO, CaO, Al_2O_3).

On doit s'attendre à cette dualité si l'on admet l'analogie entre le transfert d'électrons du système redox et le déplacement de paire d'électrons du système acide-base de Lewis. La corrélation se manifeste lors de l'action de l'hydrogène moléculaire sur l'isomérisation des alcanes par les catalyseurs Friedel-Crafts [2, cf. aussi 3]. A la lumière de ces idées, un des buts de cette recherche a été d'examiner les variations de spécificité produites dans la décomposition de l'isopropanol par des catalyseurs typiques : *a)* lorsqu'ils changent de structure tout en restant isolants, *b)* lorsqu'ils deviennent semi-conducteurs, *c)* lorsque leur semi-conductivité est modifiée par des additions convenables [4, 5].

Les isolants peuvent être microcristallins (bien que les cristaux aient plus ou moins de défauts) comme l'oxyde de magnésium et l'alumine « gamma », ou amorphes comme la silice et les catalyseurs aluminosilicates synthétiques. Comme l'étude des premiers est plus facile que celle des seconds, on a choisi deux systèmes à base d'alumine : magnésie-alumine pour avoir les isolants entre l'alumine « gamma » et le spinelle, et le système isomorphe oxyde de zinc-alumine pour fournir la transition avec les semi-conducteurs.

La soi-disant « alumine gamma » possède une structure basée sur l'assemblage cubique compact d'ions oxygène comportant, par suite probablement de dislocations de réseau [6], un arrangement plus ou moins ordonné de lacunes de cations avec des traces d'eau structurale associée ; le tout est décrit de façon approximative comme un réseau de spinelle à défauts [7], ou comme $(H_{0,5}\ Al_{0,5})\ Al_2O_4$ [8]. A la surface de cet oxyde, on pourrait avoir un acide de Bronsted (H^+ en un site ou près d'un site de cation) ou un acide de Lewis (accepteur Al^{+3} en un site de cation), tous deux associés aux défauts du réseau. Le remplacement de $(H_{0,5}\ Al_{0,5})$ par Mg devrait donc faire varier l'activité catalytique de manière à donner des renseignements sur cette conception. Cela a été le deuxième objet de notre recherche.

Les semi-conducteurs oxyde de zinc ont été modifiés par l'addition d'oxydes à valence infé-

rieure (lithine) ou à valence supérieure (Al_2O_3, Ga_2O_3) sans orbites *d* inférieures vacantes.

Afin de produire autant que possible des espèces chimiques microcristallines définies et d'éliminer l'influence de la diffusion dans les pores, les catalyseurs ont été frittés à diverses températures jusqu'à 1.000° C et au-dessus. Les diagrammes de phase des systèmes oxydes montrent que l'on ne pouvait atteindre toute la série des solutions solides du système MgO-Al_2O_3 avec les fours dont nous disposions. Cette partie de l'étude n'est donc pas encore terminée, mais est en cours.

2. Méthodes expérimentales.

a) *Préparation et caractérisation des catalyseurs.*

L'isopropanol, de qualité pure, a été soigneusement distillé, conservé sur sulfate de sodium anhydre et filtré avant emploi. Tous les gaz ont été purifiés par les méthodes standard et les matières premières des catalyseurs étaient de qualité ANALAR ou ont été spécialement purifiées.

Les catalyseurs des séries MgO-Al_2O_3 et ZnO-Al_2O_3 ont été fabriqués par précipitation des oxydes hydratés, à partir de solutions des nitrates mélangés, au moyen de l'ammoniaque à température ordinaire. Les précipités, après séchage à 120° C environ, ont été calcinés de diverses façons et transformés en agrégats comme indiqué dans les résultats expérimentaux ; le catalyseur était généralement en petits morceaux, de 0,5 mm de diamètre dans les derniers essais jusqu'à 2 mm environ dans les premiers.

Toutes les solutions étaient sans fer (< 1 partie/10^6) au test thioglycolique ; on a ensuite confirmé, sur certains des catalyseurs solides, l'absence du paramagnétisme avec une balance SUCKSMITH sensible.

L'oxyde de zinc, contenant de petites quantités d'autres espèces, a été fabriqué à partir de l'oxyde de zinc hydraté précipité, en imprégnant celui-ci de la quantité nécessaire des nitrates désirés, en solution aqueuse. Les solutions de nitrates de zinc et de chrome ont pu être purifiées par précipitation partielle.

L'application de la méthode de BRUNAUER-EMMETT-TELLER aux isothermes de l'argon et du krypton a donné l'aire spécifique des catalyseurs.

Les études de luminescence (à 90° K et à la température ambiante) ont été faites avec une lumière ultraviolette de 3.650 Å de longueur d'onde, grâce à une source à arc de mercure de 125 watts à pression élevée, avec un filtre OX de CHANCE et le filtre complémentaire ILFORD Q devant la fente du spectrographe.

b) *Essai catalytique.*

La décomposition de l'isopropanol a été examinée en système dynamique, à la pression atmosphérique, et à des températures entre 300 et 500° C. Un dispositif d'alimentation constante fait passer de l'isopropanol liquide à une vitesse allant jusqu'à 4 ml/min dans un vaporisateur en cuivre, qui envoie un courant gazeux à vitesse constante d'entrée (sans décomposition) dans les zones de préchauffage et de réaction d'un tube horizontal en verre (2 cm de diamètre intérieur × 60 cm de longueur) ; chaque zone a son propre four en bloc d'aluminium. Ultérieurement, le verre PYREX, qui donnait des essais à blanc appréciables et variables d'un tube à l'autre, a été remplacé par de la silice, ce qui a constitué une amélioration notable.

Dans diverses expériences, on a utilisé des quantités de catalyseur variant de 0,004 g à 0,4 g d'abord dans une nacelle, ensuite et afin de diminuer les effets de transport de masse, en une couche cylindrique compacte (0,4 cm de diamètre × 0,7 cm de long) placée au centre de la zone de réaction.

Les réactions de déshydratation et de déshydrogénation apparaissent d'ordre zéro. De plus, les deux constantes d'équilibre, à 300 et à 500° C, sont telles que, pour des rendements inférieurs à 10 %, l'erreur maximum introduite dans les constantes de vitesse est ≤ 1 % lorsqu'on néglige la réaction inverse. Par conséquent, les vitesses de formation du propylène et de l'hydrogène peuvent être utilisées respectivement comme constantes de vitesse.

Les vitesses gazeuses de sortie (après élimination des produits normalement liquides) ont été mesurées par des débitomètres à film de savon, d'abord la vitesse totale des gaz, puis, après passage à travers un piège à air liquide, la vitesse de l'hydrogène pur. La vitesse de sortie du propylène a été obtenue par différence. Les vitesses observées ont été corrigées pour tenir compte de l'activité du réacteur vide, laquelle en aucun cas ne devait dépasser 10 % de la vitesse totale.

Les températures ont été obtenues par mesure directe de f.e.m. avec des thermocouples fer-constantan, sous gaines de verre, convenablement disposés. Des mesures préliminaires ont montré que la température du catalyseur était constante à ± 1° C près, et que les fluctuations périodiques ne dépassaient pas ± 0,5° C. Pour les catalyseurs dont les courbes d'ARRHENIUS (*lnk* en fonction de 1/T) donnaient des portions linéaires, les énergies d'activation ont été obtenues en utilisant la méthode des moindres carrés et, sauf indication contraire, les facteurs pré-exponentiels correspondants ne sont indiqués que

pour la réaction sans limitation du transport de masse.

c) *Conductibilité électrique.*

Les conductibilités électriques de ces catalyseurs ont été mesurées sur des granules cylindriques (0,48 cm de diamètre × 0,7 cm environ de longueur) préparés dans des moules d'acier à parois graphitées, sous 20 tonnes/pouce carré ; les résidus de graphite sont ensuite enlevés par grattage et par oxydation à l'air à température modérée.

L'appareil est représenté sur la figure 1, où le granule, serré entre deux plaques de silice, est maintenu sous la compression constante d'un ressort agissant sur l'une des plaques de silice par l'intermédiaire d'une canne de silice montée dans le tube central de silice. La mise en place du granule est facilitée par l'action sur le ressort d'une vis et d'un écrou en laiton cimentés dans le rodage terminal de silice.

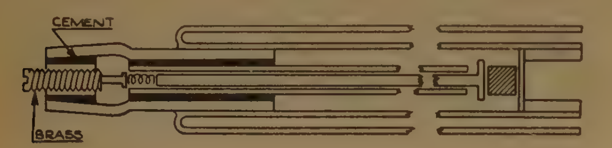


Fig. 1.

Les électrodes de platine (0,005 pouce d'épaisseur) sont insérées entre le granule et les plaques de silice et sont reliées par des conducteurs en platine aux soudures des fils de tungstène et de l'enveloppe de verre.

Avec ce dispositif, la résistance mesurée n'est pas influencée par les pertes électriques ayant lieu à travers l'isolement à haute température, mais seulement par celles ayant lieu à la basse température des extrémités de l'enveloppe de verre ; ces dernières étant négligeables, on peut donc mesurer la résistance des presqu'isolants à haute température.

La température est donnée par un thermocouple fer-constantan placé dans une gaine de silice tout près du granule.

Les résistances supérieures à 3×10^5 ohms ont été mesurées avec un pont en courant continu universel de MARCONI, les résistances inférieures avec un pont en courant alternatif (1.000 cycles sec.$^{-1}$) de CAMBRIDGE. Des atmosphères et des pressions variées ont pu être utilisées.

3. Résultats.

Les résultats sont donnés ci-dessous pour les différents systèmes oxydes.

1. Magnésie-alumine.

a) *Phases présentes.* — Les études de règle des phases [9, 10] montrent dans la région riche en alumine de la composition spinelle, et aux températures montant jusqu'à 1.000° C, un domaine très étroit de solutions solides Al_2O_3-$MgAl_2O_4$, suivi, du côté alumine, par une région de phases mixtes de spinelle et de corindon. Dans la région riche en magnésie de la composition spinelle, dans les mêmes conditions, il n'existe que des phases mixtes de magnésie et de spinelle.

b) *Activité.* — Le tableau I donne une série typique de résultats pour deux séries de préparations catalytiques.

L'activité de déshydrogénation de plusieurs échantillons d'alumine pure a été examinée à 360° C ; elle s'est montée à 1,0 % de l'activité totale sauf dans un cas où elle a atteint 2,4 %.

On notera que la vitesse totale de réaction et que la vitesse de déshydratation varient peu avec la composition, depuis l'alumine pure jusqu'au spinelle, puis qu'elles tombent alors à de faibles valeurs qui persistent jusqu'à la magnésie. La constante de vitesse spécifique de déshydratation varie d'une manière similaire depuis l'alumine jusqu'au spinelle, mais semble disparaître au-delà de cette composition, bien que cela puisse être dû à l'erreur expérimentale sur les très faibles vitesses de décomposition observées.

Les courbes d'ARRHENIUS sont toutes concaves vers l'axe 1/T, probablement du fait des limitations de transport de masse, car les courbes donnent, dans le domaine des hautes températures, des « énergies d'activation » plus faibles que la chaleur endothermique de réaction. Les énergies d'activation données dans le tableau sont prises sur la région à basse température et, bien qu'elles soient imprécises, montrent une augmentation réelle vers la composition spinelle ; de plus, leurs valeurs suggèrent que les vitesses, dans cette région, ne sont pas limitées par le transport de masse et donc que le tableau des activités représente correctement la variation de l'activité spécifique avec la composition. Le fait que les catalyseurs de plus faible surface ont aussi les plus faibles activités est en accord avec ce point de vue.

c) *Conductibilité électrique.* — Les alumines typiques possédaient des résistances de 10^9 ohm/cm environ à 700° C environ dans des atmosphères réductrices et les autres catalyseurs, bien que non examinés, avaient une résistance du même ordre ou plus élevée.

d) *Résultats des rayons X.* — Les diagrammes de poudre se sont conformés aux prévisions, à l'exception près que l'alumine est apparue surtout sous forme de « Al_2O_3-γ » [probablement Al_2O_3-θ(11) dans

TABLEAU I

Décomposition de l'isopropanol par des catalyseurs : $MgO-Al_2O_3$
Poids de catalyseur : 0,1 g - Fritté à 1.000° C pendant 12 h. - Domaine de température : 310-360° C. - Flux de réactif = laminaire.
Tous les volumes à T. P. N.

Al_2O_3 Fraction Mol.	Aire spécifique $m^2 g^{-1}$	Vitesse de déshydratation (335° C) cc (C_3H_6) sec.$^{-1}$	(*)	***k*** cc sec^{-1} cm^{-2} $\times 10^6$ (335° C)	Energie apparente d'activation Kcal/mole $^{-1}$	*Vitesse de déshydratation/vitesse totale % ou × 100* (360° C) (*)
1.0	93.5	0.23		2.43	32	99
0.9	67.0	0.27	0.2	4.04	20	98
0.8	78.8	0.30		3.85		
0.7	56.2	0.20	0.2	3.57		95
0.6	46.0	0.15	0.21	3.26	42	97
0.5	26.7	0.02	0.02	0.62	> 50	57
0.4	35.0		< 0.01			100
0.3	43.0		»			»
0.2	49.0		»			»
0.1	69.5		»			75
0.0	16.9		»			100

(*) L'astérisque indique la deuxième série de catalyseurs, pour laquelle les constantes de vitesse et les énergies d'activation n'ont pas été déterminées.

les échantillons purs, accompagnée de corindon dans les mélanges. On n'a ainsi trouvé entre Al_2O_3 et $MgO-Al_2O_3$, que l' « Al_2O_3-γ », une trace de périclase (apparaissant à 0,4 MgO-0,6 Al_2O_3), et le spinelle. En accord avec les résultats des mesures d'aire superficielle, l'addition de magnésie à l'alumine provoque une meilleure cristallisation, comme l'indique l'amélioration de netteté des réflexions diffuses. Les réflexions du spinelle ne deviennent jamais complètement fines, soit à cause de la petite taille des cristallites, soit à cause de la composition variable de l'échantillon ; la magnésie ne se dissout pas dans le spinelle.

Entre $MgO-Al_2O_3$ et MgO, on ne trouve que le spinelle et la périclase ; les rayons X confirment encore une fois les mesures de surface, car l'addition de 10 % d'alumine à la magnésie provoque un élargissement considérable des réflexions.

e) *Résumé.* — Les isolants de cette série sont pour la plupart des catalyseurs de déshydratation. L'activité spécifique de déshydratation des phases spinelle et périclase est faible devant celle des réseaux à défauts de la série riche en alumine. La fraction d'activité déshydrogénante, toujours faible, augmente seulement pour la composition spinelle et peut-être pour 9 MgO-1 Al_2O_3 où les réflexions du réseau périclase sont très élargies.

Donc, bien que le tableau d'activité n'ait pas été encore étudié sur un grand domaine de solutions solides γ-Al_2O_3-$MgAl_2O_4$, on a confirmé que la formation de spinelle normal complet coïncide avec une forte diminution de l'activité catalytique.

2. OXYDE DE ZINC-ALUMINE.

a) *Phases présentes.* — On s'attendait *a priori* à ce qu'elles fussent similaires à celles du système $MgO-Al_2O_3$, mais avec une certaine tendance pour l'aluminate de zinc à se séparer en oxyde de zinc et une solution solide aluminate de zinc-alumine. Les résultats donnés ci-dessous suggèrent que l'on obtient plus facilement des solutions solides dans ce système.

b) *Activité.* — Le tableau II contient les résultats sur les catalyseurs $ZnO-Al_2O_3$.

Les échantillons frittés à 1.000° C comprennent une série de catalyseurs séparés des autres et on les a essayés dans un domaine de température plus élevé (350-400° C) ; la vitesse spécifique de déshydratation indiquée est celle à 400°.

La déshydratation est la seule réaction observée avec tous les catalyseurs sauf la composition spinelle et il est remarquable que les catalyseurs préchauffés à 500° C diffèrent de tous les autres par leur diminution régulière de la vitesse de déshydratation quand croît le taux de ZnO. Les autres montrent une croissance irrégulière jusqu'à un maximum pour la composition 4 ZnO-6 Al_2O_3, avec une chute générale d'activité pour le spinelle. Un seul catalyseur de la composition spinelle, chauffé

TABLEAU II

Décomposition de l'isopropanol par les catalyseurs : $ZnO-Al_2O_3$.

Poids de catalyseur : 0,1 g - Flux de réactif = laminaire. - Domaine de température : 300-360° C. - Tous les volumes à T. P. N.

Al_2O_3 (fraction mol.)	Conditions de frittage		Aire spécifique $m^2\ g^{-1}$	Vitesse de déshydratation (300° C) cc C_3H_6. $sec.^{-1}\ cm^{-2}$. 10^6
	Température °C	Temps, heures		
1.0	500	2	121	2.9
0.9	500	2	133	1.6
0.8	500	2	211	1.2
0.7	500	2	168	1.0
0.6	500	2	107	0.7
0.5	500	2	95	0.0
1.0	800	6	100	2.1
0.9	800	6	92	3.1
0.8	800	6	106	2.4
0.7	800	6	84	4.1
0.6	800	6	50	4.4
0.5	800	6	24	1.3
1.0	900	7	81	1.1
0.9	900	7	81	1.4
0.8	900	7	92	0.9
0.7	900	7	82	1.6
0.6	900	7	43	3.8
0.5	900	7	17	1.6
1.0	1.000	12	93	2.0
0.9	1.000	12	72	2.1
0.8	1.000	12	90	2.4
0.7	1.000	12	63	7.6
0.6	1.000	12	41	6.0
0.5	1.000	12	15	9.0

à 1.000° C, ne montre pas cette diminution d'activité ; comme il était anormal à d'autres points de vue, on négligera ce résultat.

La déshydrogénation a lieu pour la composition spinelle ; c'est parfois la réaction totale, mais toujours elle diminue par rapport à la vitesse de déshydratation à mesure qu'augmente la température de frittage. L'extraction d'un catalyseur ($ZnO-Al_2O_3$, fritté à 500° C, qui ne donnait que de la déshydrogénation) par l'acide chlorhydrique dilué, suivie d'un lavage soigné jusqu'à élimination des ions chlore, enlève une partie du zinc et produit un catalyseur provoquant la déshydrogénation et la déshydratation en quantités égales. Le traitement thermique d'une pastille de substance similaire dans un courant d'hydrogène pur à 900° C enlève des quantités visibles d'oxyde de zinc et provoque aussi la double activité.

Les courbes d'ARRHENIUS sont encore non linéaires par suite des limitations de diffusion et on n'a pu obtenir d'énergies d'activation valables.

c) *Conductibilité électrique.* — Les conductibilités de ces catalyseurs sous forme de granule, entre 600 et 900° C, dans l'air, ne diffèrent pas entre elles, de façon appréciable, depuis l'alumine pure jusqu'à la composition équimoléculaire.

Dans l'hydrogène, en utilisant un type de cellule de conductibilité moins récent que celui qu'on a décrit, on a trouvé une forte augmentation de conductibilité pour $ZnAl_2O_4$. Cela n'a pas pu être confirmé avec différents échantillons du catalyseur et l'appareil plus récent ; il est possible que l'élimination observée d'une certaine quantité de ZnO par le courant d'hydrogène en soit responsable ou, comme on le verra, que ce soit une mesure de la non-reproductibilité de la préparation du catalyseur.

d) *Résultats des rayons X.* — (Tous les % sont molaires.)

500° C (2 heures) : pour Al_2O_3, les diagrammes sont dus à Al_2O_3-η. La formation de spinelle devient décelable à 1 ZnO-9 Al_2O_3, puis augmente conti-

nuellement avec le taux de ZnO. Il y a presque certainement une certaine quantité de Al_2O_3-η présente jusqu'à la composition spinelle, à en juger par les écarts d'intensité dans le diagramme de spinelle. Le spinelle ne donne nulle part de réflexions nettes et il n'y a aucune preuve de dissolution de l'alumine dans le spinelle.

800° C (6 heures) : l'alumine-η disparaît au-delà de 20 % ZnO, tandis que la majeure partie de l'alumine passe en spinelle à 10 % ZnO. Pour les taux de ZnO supérieurs à 20 %, le seul changement est l'augmentation graduelle de cristallinité de la phase spinelle.

900° C (7 heures) : la seule différence avec les précédents ne se rencontre que pour la composition Al_2O_3, qui est de l'alumine-γ impure.

1.000° C (6 heures) : l'alumine est maintenant Al_2O_3-θ. L'addition de 10 % ZnO produit un spinelle (a_0 = 7,95 Å) contenant 80 % de l'alumine totale en solution solide en même temps que de l'alumine-θ et du corindon. 20 % ZnO donne un spinelle (a_0 = 7,98 Å) contenant 71 % d'alumine en solution solide plus un peu de corindon.

A 30 % ZnO, il n'y a pas d'alumine libre, mais deux phases spinelle apparaissent, surtout une avec a_0 = 8,06 Å (52 % Al_2O_3) mais aussi une autre avec a_0 = 7,99 Å (68 % Al_2O_3).

Au-dessus de cette composition, il n'y a que des diagrammes de spinelle en phase unique, dont les raies augmentent de netteté avec le taux de ZnO, au maximum pour le spinelle bien cristallisé $ZnAl_2O_4$ avec a_0 = 8,07 Å.

L'évaluation du taux de solution solide dans le spinelle a été faite en utilisant la mesure de l'arête de la cellule unitaire et la courbe de la loi de VEGARD obtenue par KORDES [12] pour le paramètre correspondant du système MgO-Al_2O_3 ; comme les deux spinelles ont des constantes réticulaires très voisines, les résultats doivent être raisonnables.

Il est clair que le domaine des solutions solides (stables ou non) obtenu dans le système ZnO est beaucoup plus étendu que dans le système MgO. Vers 500° C, il ne se forme que le spinelle stœchiométrique et l'alumine, mais à 800° C, la solution apparaît déjà.

On n'a pu déceler de phase ZnO libre par ces méthodes dans aucun des catalyseurs.

e) *Luminescence.* — Les catalyseurs qui avaient été frittés à 1.000° C ont été chauffés encore à 800° C sous vide, dans des tubes en silice transparente et leur luminescence a été examinée à l'état dégazé. Seule la composition spinelle donne une très forte fluorescence jaune-orange caractéristique de ZnO [13]. Les autres montrent une très faible fluorescence diminuant rapidement d'intensité quand le taux d'alumine augmente.

f) *Résumé.* — Les catalyseurs chauffés à température non supérieure à 500° C ne contiennent que les phases spinelle de zinc (plus ou moins stœchiométriques) et alumine ; la déshydratation est la seule activité jusqu'à et y compris 4 ZnO-6 Al_2O_3 et la vitesse spécifique décroît régulièrement quand augmente le taux de ZnO dans tout le domaine.

Les catalyseurs chauffés à 800° et au-dessus contiennent des solutions solides d'alumine dans le spinelle de zinc, qui doivent donc contenir des réseaux avec vacances de cations. La déshydratation est toujours la seule réaction jusqu'à et y compris 4 ZnO- 6 Al_2O_3, mais les activités spécifiques ne décroissent pas régulièrement. Néanmoins, les activités spécifiques sont généralement plus fortes que pour les catalyseurs 500° et sont toujours caractérisées par une chute brusque à la composition spinelle.

La déshydrogénation n'apparaît qu'à la composition spinelle et est associée à la présence d'une phase extractible qui est surtout ZnO. La formation de spinelle stœchiométrique n'est pas tout à fait complète, ou bien le spinelle est instable et donne une petite quantité de ZnO en même temps qu'une solution solide de composition voisine de $ZnAl_2O_4$.

Les isolants contenant l'ion Zn^{+2} sont de nouveau de bons catalyseurs de déshydratation tant que les réseaux des phases solides ont des défauts. Le réseau normal stœchiométrique du spinelle de zinc apparaît relativement inactif. La déshydrogénation n'a lieu qu'en présence d'une phase semi-conductrice.

3. Oxyde de zinc avec alumine.

Comme la phase ZnO, présente à la composition équimoléculaire de la série précédente de catalyseurs, pouvait contenir de petites quantités d'alumine, on a fabriqué et examiné une série de catalyseurs à l'oxyde de zinc contenant de petites quantités d'alumine. Les diagrammes de poudre aux rayons X ne montrent que les raies de ZnO (würtzite) sans variation appréciable de la constante réticulaire.

a) *Activité.* — Le tableau III donne les résultats obtenus pour la réaction de déshydrogénation.

On observe une certaine déshydratation ($\leq$ 10 %) pour tous les catalyseurs non chauffés au-dessus de 800° C, mais il n'y a pas de relation évidente avec le taux d'alumine. On ne trouve pas de déshydratation avec les catalyseurs chauffés au-dessus de

Tableau III

Déshydrogénation de l'isopropanol par les catalyseurs au ZnO

Poids de catalyseur : 0,1 g - Flux de réactif = laminaire. - Domaine de températures : 350-420° C. - Tous les volumes à T. P. N

Al_2O_3 Moles %	Conditions de frittage		Aire spécifique $m^2\ g^{-1}$	Vit. de déshydrogénation (400° C) cc H_2 . sec^{-1} $cm^{-2} \times 10^4$	Energies d'activation kcal. $mole^{-1}$
	Température °C	Temps, heures			
1.0	450	4	4.2	1.0	—
0.5	450	4	3.1	1.3	—
0.1	450	4	1.9	2.1	—
0.01	450	4	1.0	3.8	—
0.001	450	4	1.3	3.0	—
Rien	450	4	1.0	3.2	18
1.0	800	6	1.6	1.8	28
0.5	800	6	1.3	2.1	24
0.1	800	6	0.9	2.9	20
0.01	800	6	0.7	3.7	30
0.001	800	6	1.0	3.2	21
Rien	800	6	0.7	2.2	35
1.0	900	6	1.1	2.9	17
0.5	900	6	0.8	3.4	22
0.1	900	6	0.6	4.3	19
0.01	900	6	0.4	7.5	—
0.001	900	6	0.6	4.5	19
Rien	900	6	0.5	5.6	25
1.0	1.000	6	0.9	3.3	24
0.5	1.000	6	0.7	3.1	25
0.1	1.000	6	0.6	3.0	32
0.01	1.000	6	0.4	4.5	36
0.001	1.000	6	0.4	3.9	34
Rien	1.000	6	0.4	1.8	26

800° C. La figure 2 montre la variation de la vitesse spécifique de déshydrogénation avec le taux d'alumine ; il se révèle une augmentation presque linéaire d'activité quand le taux d'alumine décroît, avec un maximum d'activité pour 0,01 % d'Al_2O_3, suivi d'une chute d'activité pour 0,001 % d'Al_2O_3.

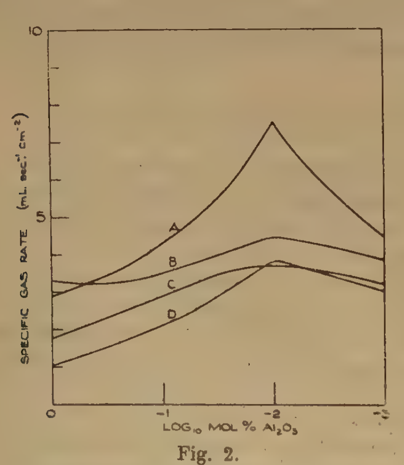


Fig. 2.

Influence du taux de Al_2O_3 sur l'activité de déshydrogénation de ZnO.

A — Catalyseur fritté à 900° C.
B — Catalyseur fritté à 1.000° C.
C — Catalyseur fritté à 800° C.
D — Catalyseur fritté à 450° C.

Les courbes d'Arrhenius, pour ces catalyseurs à faible surface sont toutes des droites, mais les effets de transport de masse se manifestent encore dans les cas où les énergies apparentes d'activation ($\leq$ 15 kcal/mole^{-1}) n'ont pas été indiquées dans le tableau. On ne peut attacher de grande signification aux valeurs des énergies d'activation, cependant leur ordre de grandeur, ainsi que les grandes tailles des pores (environ 2.000 Å de rayon) suggèrent l'absence des limitations de diffusion.

b) *Conductibilité électrique*. — Des granules ont été préparés à partir de ces catalyseurs par des méthodes semblables à celles qui ont déjà été décrites ; ils ont finalement été frittés dans des nacelles de silice à 1.000° C (2 heures). Après refroidissement dans l'air, les mesures de conductibilité ont été faites dans l'air et dans l'hydrogène, puisqu'on avait déjà montré que les résultats obtenus dans l'hydrogène pur étaient tout à fait similaires à ceux obtenus dans l'isopropanol en cours de décomposition.

Dans l'air, si l'on abaisse rapidement la température à partir de 500° C, le logarithme de la résis-

tance (log R) décroît d'abord linéairement avec l'inverse de la température absolue (1/T), puis croît jusqu'à un maximum, à 420° pour tous les échantillons. Si l'on élève rapidement la température, on retrouve approximativement les courbes, bien que le maximum soit parfois remplacé par une inflexion (cf. [14]). Dans la région des faibles températures, les résultats obéissent à l'équation $R = R_0 \exp [E/RT]$ et les valeurs de E sont représentées en fonction de la composition dans la figure 3.

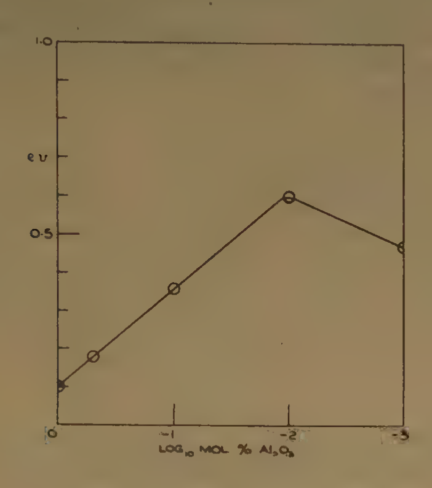


Fig. 3.
Influence du taux d'Al_2O_3 sur l'énergie d'activation de conductibilité de ZnO.

Dans l'isopropanol et l'hydrogène, la conductibilité de tous les catalyseurs devient quasi-métallique, bien que l'influence du taux d'alumine soit encore discernable et dépende encore de la concentration.

c) *Luminescence.* — Les catalyseurs frittés à 1.000° C ont été prétraités par chauffage sous vide à 800° C (4 heures) dans une nacelle de platine placée dans un tube de silice transparente ; la substance a finalement été transportée de la nacelle dans une extrémité du tube de silice et on a scellé sous vide.

Le spectre luminescent visible de chaque catalyseur ne diffère que par l'intensité de celui de ZnO pur, de sorte que la présence d'alumine semble altérer la concentration mais non pas le caractère des centres luminescents. L'intensité de luminescence croît quand décroît la concentration d'alumine ; le maximum, trouvé pour 0,001 % d'alumine plutôt que pour ZnO pur, peut être dû à l'erreur expérimentale.

Il faut remarquer que l'aire spécifique, et probablement la taille des particules, restent presque constantes depuis 0,01 jusqu'à 0 d'alumine, de sorte que l'efficience de luminescence doit être extrêmement sensible à la taille cristalline dans ce domaine si la variation doit être attribuée à de telles causes.

d) *Résumé.* — Ces résultats démontrent l'existence de variations similaires de la vitesse spécifique d'hydrogénation, de la conductibilité et de la luminescence, en fonction du taux d'alumine.

Cela peut provenir de causes communes telles que le rapport surface/volume des particules de catalyseur (c'est-à-dire degré de cristallinité, taille cristalline) ou de la concentration d'espèces ioniques interstitielles. Les résultats ne permettent pas encore de faire un choix sans équivoque. Bien que la persistance de l'influence de la concentration d'alumine (même à l'état réduit où la concentration des ions interstitiels doit être beaucoup plus grande que dans l'air) tende à confirmer la première hypothèse, les mesures de surface impliquent quelque chose comme le degré de cristallinité plutôt que la taille cristalline.

L'apparition de la déshydratation sur les catalyseurs préparés à basse température peut n'être pas due à l'alumine pure car le ZnO pur, préparé dans les mêmes conditions, effectue aussi une déshydratation. Sa présence pourrait être due à des limitations de transport de masse, entravant la déshydrogénation plus rapide.

4. Oxyde de zinc avec oxyde de gallium.

Une étude rapide de ce système, dans des conditions semblables à celles utilisées pour ZnO additionné de petites quantités d'alumine, a servi à montrer que les catalyseurs à l'oxyde de gallium, traités à 500° C, sont beaucoup plus actifs que les catalyseurs à l'alumine, et que les effets de transport de masse se manifestent davantage.

5. Oxyde de zinc avec lithine.

L'oxyde de zinc, contenant de petites quantités de lithine, a été essayé à une seule température (422° C) avant et après frittage à 1.000° C pendant 6 heures. La tableau IV donne les vitesses de déshydrogénation sur ces catalyseurs, par rapport à ZnO pur.

Les catalyseurs contenant 0,5 et 1,0 mole % de lithine donnent tous deux la déshydratation aussi bien que la déshydrogénation : chaque réaction s'empoisonne rapidement, l'inhibition de la déshydratation étant la plus rapide. Après extraction à l'isopropanol pendant deux jours au Soxhlet, l'activité des catalyseurs fortement frittés devient presque égale à celle du ZnO pur correspondant.

Si l'on réchauffe à 800° pendant 5 heures les échantillons lavés, l'activité reste inchangée.

La résistivité des granules (réchauffés dans l'air à 800° C pendant 2 heures, lentement refroidis dans l'air à partir de 700° C) donne des courbes linéaires pour log R en fonction de 1/T, dont chacune (sauf pour l'échantillon à 0,5 moles % de lithine) possède un coude à 300° C. La résistance de ces catalyseurs varie d'une manière parallèle à celle trouvée par Hauffe [16], en augmentant quand augmente le taux de lithine, tandis que les « énergies d'activation » de la conductibilité augmentent dans le même sens. L' « énergie d'activation » de la conductibilité est toujours plus faible dans la région à basse température que dans celle à haute température.

L'augmentation du taux de lithine fait donc décroître l'activité de déshydrogénation, et il est tentant de supposer que la lithine entre en solution solide de sorte que la diminution d'activité soit reliée à la chute de concentration des électrons quasi-libres. Cependant on ne peut, avec ces résultats, écarter une explication postulant que la lithine recouvre simplement la surface de l'oxyde de zinc. De nombreuses conditions de frittage ont été élaborées pour éliminer la possibilité d'un dépôt de vapeurs de lithine sur la surface de l'oxyde de zinc pendant sa sortie du four ; tous ces catalyseurs ont donné des résultats semblables aux précédents.

Tableau IV

Déshydrogénation de l'isopropanol : Catalyseurs oxyde de zinc-lithine.

Composition Moles % Li_2O		Pas du tout	0,001	0,01	0,1	0,5	1,0
Vitesse relative de déshydrogénation	Fritté à 400° C	100	88	98	96	78	72
	Fritté à 1.000° C	100	90	65	44	25	23

6. Cinétique et diffusion.

Les essais initiaux sur la déshydratation et la déshydrogénation de l'isopropanol ont donné des courbes d'Arrhenius concaves vers l'axe des 1/T ; pour la déshydratation, les pentes à haute température ont donné des pseudo-énergies d'activation de 2-3 Kcal.mole^{-1}, augmentant jusqu'à des valeurs beaucoup plus élevées pour les faibles températures. De même, les courbes correspondantes de déshydrogénation, bien que moins concaves, ont donné des énergies limites d'environ 10 Kcal.mole^{-1} et d'environ 30 Kcal.mole.$^{-1}$

L'augmentation de la vitesse spatiale fait augmenter la vitesse de réaction tandis que la dilution par l'azote ou l'hydrogène (déshydrogénation) et par l'azote, le propylène ou l'eau (déshydratation) confirme que les deux réactions sont d'ordre zéro. L'acétone n'empoisonne pas la déshydrogénation.

Il apparaît donc que le transport de masse exerce ses effets. Les limitations à la diffusion en volume ont été éliminées en augmentant la turbulence, grâce à une augmentation de la vitesse linéaire du réactif, et en empilant le catalyseur en une petite couche au lieu de le mettre dans une nacelle. Les figures 4 et 5 montrent respectivement pour la déshydrogénation et pour la déshydratation des exemples des changements correspondants dans les courbes d'Arrhenius.

La diffusion dans les pores subsiste et la diminution de la vitesse totale de réaction par frittage (sur plus de 60 échantillons de ZnO pur) donne pour certains catalyseurs le coude caractéristique des courbes d'énergie d'activation. Comme on s'y attend,

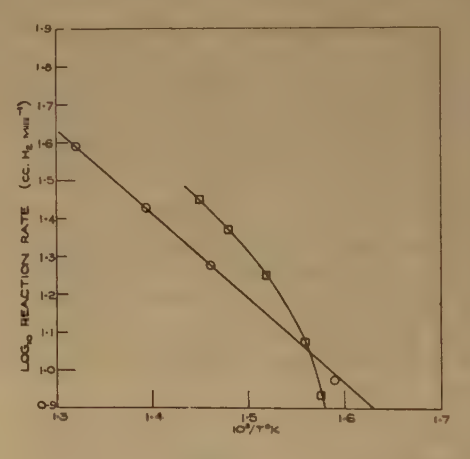


Fig. 4.

Influence de la vitesse linéaire du réactif sur la vitesse de déshydrogénation.

⊡ vitesse linéaire : 16 pieds/minute.
· vitesse linéaire : 250 pieds/minute.

l'énergie d'activation dans le domaine des hautes températures est toujours inférieure à celle du domaine des faibles températures, mais la vraie énergie appa-

rente d'activation, plus faible, n'est pas toujours double de la plus petite ([16]). De nombreux catalyseurs, opérant sous le régime de diffusion dans les pores, donnent des pseudo-énergies d'activation égales à la chaleur endothermique de réaction (dans les limites de l'erreur expérimentale).

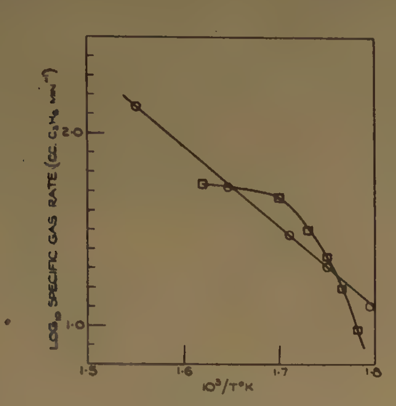


Fig. 5.
Influence de la vitesse linéaire du réactif sur la vitesse de déshydrogénation.
⊡ vitesse linéaire : 16 pieds/minute.
⊙ vitesse linéaire : 32 pieds/minute.

Un frittage prolongé provoque une chute de surface spécifique, une augmentation parallèle de la taille des pores et une augmentation de la pseudo-énergie d'activation qui tend vers l'énergie apparente correcte d'activation (environ 25 Kcal.mole^{-1} pour ZnO pur).

Les conclusions valables pour l'essai catalytique peuvent se résumer comme suit :

a) on peut obtenir des courbes tout à fait linéaires dans l'équation d'Arrhenius, sur de larges domaines de température, même avec les deux régimes de diffusion ;

b) dans les réactions endothermiques, lorsque la pente de la courbe correspond à une énergie d'activation plus grande que la chaleur de réaction, il faut employer des tests subsidiaires pour montrer si l'énergie d'activation ainsi obtenue est en fait l'énergie apparente d'activation ;

c) les vraies énergies apparentes d'activation obtenues avec des échantillons fortement frittés peuvent ne pas être aussi les vraies énergies apparentes d'activation pour les échantillons correspondants non frittés et, en l'absence d'une théorie détaillée du transport de masse, il est difficile de voir comment ces dernières peuvent être calculées sauf dans des cas spéciaux ;

d) de nombreuses énergies d'activation publiées dans la littérature n'ont pas de signification comme telles.

La présence de limitations de diffusion dans les pores, pour les réactions sur nos catalyseurs à très grande taille de pores, est due à la forte diminution des coefficients effectifs de diffusion dans une réaction ayant lieu avec augmentation de volume.

On discutera autre part de l'existence de pseudo-énergies d'activation égales à la chaleur de réaction.

4. Discussion.

Les résultats obtenus sur l'activité des catalyseurs $MgO-Al_2O_3$ et $ZnO-Al_2O_3$ fournissent de fortes preuves en faveur de la grande activité des réseaux dits « spinelles à défauts », dans les réactions de déshydratation.

Sur la surface solide, les vacances de cations ou les vacances potentielles peuvent, dans le cas le plus général, être considérées comme situées le long des lignes d'émergence des défauts d'empilement (Cowley, *loc. cit.*), de sorte qu'une surface imaginaire, formée par clivage dans le vide absolu, comprendrait une « bonne » et une « mauvaise » surface (cf. [17]). Encore dans le vide, la nouvelle surface devient polarisée ([18]), avec des variations de déficience, de géométrie et de caractère de liaisons ; finalement, dans les vides obtenus en réalité, ou dans des atmosphères gazeuses, les valences résiduelles sont satisfaites par adsorption.

La déshydratation de l'isopropanol pourrait avoir lieu par un mécanisme $S_N 1$ basé sur des molécules lâchement adsorbées et des ions chemisorbés :

$$ROH \rightarrow R^+ + OH^-$$
$$R^+ \rightarrow H^+ + \text{oléfine}$$
$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$$

Elle pourrait aussi suivre un mécanisme $S_N 2$:

$$ROH + H^+ \rightarrow R^+ + H_2O$$
$$R^+ \rightarrow H^+ + \text{oléfine}$$

Les expériences montrent qu'aucun n'est rapide sur la « bonne » surface du spinelle stœchiométrique. Des considérations électrostatiques simples, basées sur une structure ionique du solide, suggèrent qu'une vacance de cation doit être moins stable qu'une vacance associée à des protons et certains chercheurs ([19]) affirment que l'eau de structure est essentielle dans le spinelle à défauts. Il est certain que, dans le système alumine hydratée, de l'eau résiduelle existe jusqu'à une température élevée ([20]). De plus, Eucken et Wicke ([21]) ont démontré le rôle essentiel et intermédiaire de l'eau dans la déshydratation de l'isopropanol sur l' « alumine-γ ».

La déshydratation procède donc principalement par le mécanisme $S_N 2$ et elle est lente sur le spinelle à cause de l'absence de complexes eau-vacance de cation.

La « mauvaise » surface peut se représenter par :

$$\begin{array}{ccc} & H^- & \\ & | & \\ & O & \\ & | & \\ & H^+ & \\ OH^- & \square & O^{-2} \\ Al^{+3} & & \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} & H & \\ & | & \\ & O & \\ & | & \\ & R & \\ OH^- & \square & O^{-2} \\ Al^{+3} & & \end{array}$$

où le carré représente la vacance Al^{+3} et les molécules d'alcool doivent entrer en compétition avec l'eau pour occuper les centres actifs. Dans l'état stationnaire, les protons seront répartis entre O^{2-}, $\square$ et XOH selon leurs affinités protoniques respectives (dans la surface), mais la vitesse de réaction doit aussi dépendre des variations locales d'acidité. L'affinité protonique d'un site donné dépendra donc de la nature et de l'occupation des sites voisins les plus proches et presque les plus proches, cations et anions. Les ions doivent être relativement mobiles dans les « mauvaises » régions, ce qui conduit aux réactions représentées par :

$$Al^{+3} + \left[\begin{matrix} & OH^- \\ O^{-2} & \\ & O^{-2} \end{matrix}\right] + ROH \rightleftarrows \left[\begin{matrix} & O^{-2} & \overset{-}{\ } \overset{+}{\ } \\ O^{-2} & Al^{+3} & HOH \\ & O^{-2} & \end{matrix}\right] + R^+$$

où le centre acide initialement faible est devenu un acide fort par intrusion de Al^{+3}.

D'autre part, si le proton migre vers un site réticulaire de plus forte basicité (B), on peut avoir :

Cette dernière étape peut être la sorte de réaction qui conduit à la déshydrogénation résiduelle sur les isolants ; déjà peu importante pour les ions trivalents, elle doit l'être encore moins pour les ions divalents.

Une relation formelle peut être déduite de la théorie des bandes par le modèle d'acide de LEWIS, mais elle n'est pas aussi satisfaisante que la méthode des liaisons localisées.

Le brusque démarrage de la déshydrogénation en grande quantité pour la composition spinelle de la série $ZnO\text{-}Al_2O_3$ est presque certainement dû à une trace de phase ZnO pur. Cela montre très nettement que ce n'est pas Zn^{+2}, mais seulement une espèce où le zinc a une valence inférieure, qui est actif dans la déshydrogénation.

Alors le pic dans l'activité de déshydrogénation des catalyseurs $ZnO\text{-}Al_2O_3$, rencontré à 0,01 % d'alumine, peut être dû à la présence d'une concentration optimum d'ions zinc interstitiels et d'électrons quasi-libres. Il peut être significatif qu'une évaluation très grossière de la chaleur d'adsorption de l'hydrogène sous forme ZnH^+ est d'environ 10 Kcal.mole^{-1}, en assez bon accord avec l'expérience [22]. La réaction de déshydrogénation procéderait donc sur les ions Zn interstitiels ou sur les vacances d'anions se comportant comme des groupes d'ions Zn^+ non différents d'un microcristallite de métal.

REMERCIEMENTS

Les auteurs sont très reconnaissants à leurs collègues, Mr C. R. PLANT et Mr G. LAMPLOUGH, pour les mesures sur les catalyseurs, et au Dr J. F. BROWN et Dr E. MIKIEWICZ pour les mesures de rayons X et de luminescence.

$$Al^{+3} + \left[\begin{matrix} & OH^- \\ O^{-2} & \\ & O^{-2} \end{matrix}\right] + B + :\underset{H}{OCH}(CH_3)_2 \rightarrow BH^+ + \left[\begin{matrix} & O^{-2} & \\ O^{-2} & Al^{+3} & :\underset{H}{OCH}(CH_3)_2 \\ & O^{-2} & \end{matrix}\right]$$

$$\left[\begin{matrix} & O^{-2} & \\ O^{-2} & Al^{+3} & :\underset{H}{OCH}(CH_3)_2 \\ & O^{-2} & \end{matrix}\right] \rightarrow \left[\begin{matrix} & O^{-2} & \\ O^{-2} & Al^{+3} & :\overset{-}{OH} \\ & O^{-2} & \end{matrix}\right] + (CH_3)_2\,CH^+$$

Déshydratation

$$\searrow \left[\begin{matrix} & O^{-2} & \\ O^{-2} & Al^{+3} & :O = C(CH_3)_2 \\ & O^{-2} & \end{matrix}\right] + H_2$$

Déshydrogénation

BIBLIOGRAPHIE

(1) Dowden D. A. — *J. Chem. Soc.* (London), **1950**, 242.
(2) Pines H. — *Advances in Catalysis*, vol. 1, Academic Press Inc., New-York, p. 201.
(3) Blue R. W. et Engle C. J. — *Ind. Eng. Chem.* (1951), **43**, 494.
(4) Wagner C. J. — *J. Chem. Phys.* (1950), **18**, 69.
(5) Hauffe K. et Block J. — *Z. phys. Chem.* (1950), **196**, 438.
(6) Cowley J. M. — *Acta Crystallographica* (1953), **6**, 53.
(7) Verwey E. J. W. — *Z. Krist.* (1935), **91**, 65.
(8) Houben G. M. M. — *Chem. Weekblad* (1951), **47**, 452.
(9) Rankin G. A. et Merwin H. E. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1916), **38**, 571.
(10) Roy D. M., Roy R. et Osborn E. F. — *Amer. J. Science* (1953), **251**, 337.
(11) Brown J. F., Clark D. et Elliott W. W. — *J. Chem. Soc.* (London), **1953**, 84.
(12) Kordes E. — *Z. Krist.* (1935), **91**, 193.
(13) Garlick G. F. J. — *Luminescent Materials*, Clarendon Press, Oxford, 1949, p. 90.
(14) Stöckmann F. — *Z. für Physik* (1950), **127**, 563.
(15) Hauffe K. et Vierk A. L. — *Z. phys. Chem.* (1950), **196**, 160.
(16) Wheeler A. — *Advances in Catalysis*, vol. 3, Academic Press Inc., New-York, p. 249.
(17) Read W. T. — *Dislocations in Crystals*, Mc Graw-Hill. New-York, 1953.
(18) Verwey E. J. W. — *Rec. Trav. chim.* (1946), **65**, 521.
(19) David I. et Welch A. J. E. — 12 th International Congress of Pure and Applied Chemistry, New-York, 1951.
(20) Brown J. F., Clark D. et Elliott W. W. — *J. Chem. Soc.* (London), **1953**, 84.
(21) Eucken A. et Wicke E. — *Z. Naturforsch.* (1947), **2 a**, 163.
(22) Garner W. E. et Maggs J. — *Trans. Faraday Soc*, (1936), **32**, 1744.

DISCUSSION

M. Le Goff. — MM. Alsop et Dowden observent (fig. 4 et 5 de leur mémoire) que, dans des réactions de déshydratation et de déshydrogénation de l'isopropanol, l'énergie d'activation apparente diminue quand la température augmente ; ils attribuent ce phénomène à une limitation de la vitesse par le transport de matière le long des pores. On peut examiner ce problème avec plus de soin et trouver deux arguments en faveur de cette hypothèse, et deux arguments contre :

1) On peut d'abord se demander si la vitesse du processus de diffusion dans les pores est bien du même ordre de grandeur que la vitesse de réaction chimique et peut donc être une cause de perturbation. Pour les réactions *d'ordre zéro*, le paramètre « *h* » de Wheeler a pour expression :

$$h = l \sqrt{\frac{2\,k}{r\,.\,D\,.\,c_0}}$$

On montre que, quand h devient de l'ordre de grandeur de l'unité, les phénomènes de diffusion commencent à intervenir. Or, pour les catalyseurs de MM. Alsop et Dowden qui ont une surface d'environ 100 m^2/g et sont disposés en blocs de quelques millimètres de côté, on peut admettre, en première approximation, que la longueur l des pores est de quelques millimètres et leur rayon r d'environ 100 à 200 Å. En prenant de plus, D égal à 10^{-2} et k à 2.10^{-6} cc/sec^{-1}/cm^{-2}, on calcule que h est, effectivement, de l'ordre de grandeur de 1. Le transport de masse a donc une vitesse suffisante pour perturber les observations expérimentales.

2) Appelons $\mathcal{E}$ l'énergie d'activation apparente et E l'énergie d'activation vraie. La théorie de Wheeler, qui n'est valable que pour un catalyseur *idéal* dont tous les pores seraient identiques, prévoit que $\mathcal{E}$ passe de E à E/2 quand la vitesse apparente est limitée par le transport de masse. Nous montrons, dans une communication à ce colloque, que $\mathcal{E}$ peut diminuer davantage et atteindre une valeur voisine de zéro, à haute température, dans le cas de catalyseurs réels, dont la texture serait très irrégulière et comporterait un enchevêtrement de petits et de gros pores.

Pour la réaction de la déshydratation, MM. Alsop et Dowden observent que $\mathcal{E}$ passe de 25-30 Kcal à 2-3 Kcal à haute température. Cette grande variation de $\mathcal{E}$ n'est donc explicable par le transport de matière que dans la mesure où la texture du catalyseur est très irrégulière.

3) La théorie de Wheeler prévoit encore la diminution de $\mathcal{E}$, de E à E/2, est accompagnée d'une augmentation de l'ordre apparent de 0 à 1/2. On peut seulement dire que, pour un catalyseur réel, l'ordre devrait être supérieur à zéro, à haute température. Cette prévision est, je crois, en opposition avec les observations de MM. Alsop et Dowden.

4) En prenant des précautions spéciales, destinées à diminuer l'influence de la diffusion, les auteurs ont obtenu les droites des figures 4 et 5 dont les pentes sont *intermédiaires* entre les pentes des courbes correspondantes. Ces résultats sont inexplicables par la théorie de la diffusion dans le catalyseur ; on devrait obtenir des droites de pente E, égales aux pentes des portions de courbes obtenues à basse température.

En conclusion, le transport de matière dans les pores contribue probablement à limiter la vitesse apparente de réaction, mais il existe certainement d'autres phénomènes, dont le rôle perturbateur est plus important.

M. Dowden. — Nous avons aussi employé la méthode de Wheeler et nous sommes arrivés à des conclusions semblables à celles de M. Le Goff. Cependant, comme nous étions avant tout intéressés par les mesures d'énergie d'activation exacte et non par leurs calculs, ces questions n'ont pas été étudiées en détail dans cette communication.

Les différences existant entre les résultats obtenus par le calcul et ceux donnés par l'expérience sont imputables à une connaissance insuffisante de la distribution de la taille des pores.

Nous ne pensons pas que les droites des figures 4 et 5 représentent les énergies d'activation vraie, car la diffusion dans les pores est encore importante.

Nous avons essayé d'éliminer les effets de diffusion par frittage des catalyseurs pour accroître la taille des pores, mais cela pose d'autres problèmes qui sont mentionnés dans le mémoire.

M. Schwab. — A mon avis, le fait que M. Dowden n'ait pas mesuré les chaleurs d'activation mais seulement les activités pour les deux réactions ne présente pas grand inconvénient. On a montré que, dans de telles réactions, les énergies d'activation ne sont pas reproductibles tandis que le degré de sélectivité du catalyseur peut être très bien reproduit.

Je voudrais cependant ajouter que, en plus de l'influence de la composition chimique, il y a un facteur de structure qui peut transformer l'oxyde de zinc en un catalyseur de déshydratation et l'alumine en un catalyseur de déshydrogénation, jusqu'à 30 %. Par conséquent, dans des séries de préparation telles que celles qui nous sont présentées, l'état de dispersion devrait être constant.

M. Dowden. — Comme nous l'indiquons dans le mémoire, une déshydratation peut être observée sur quelques catalyseurs d'alumine, mais dans des proportions beaucoup moins impor-

tantes que celles signalées par le Professeur Schwab. Cela peut être interprété par une sélectivité due aux effets de diffusion dans les pores.

M. Molinari. — Nous avons obtenu des résultats analogues en étudiant la réaction d'échange hydrogène-deutérium sur des catalyseurs à base d'oxyde de zinc contenant jusqu'à 1 mole pour cent d'impuretés : Ga_2O_3, Al_2O_3 et Li_2O. La présence de cations trivalents renforce l'activité catalytique de l'oxyde de zinc et abaisse l'énergie d'activation. L'effet contraire est observé en présence d'oxyde de lithium.

M. Dowden. — Nous avons suivi avec un grand intérêt les travaux de Parravano et sommes sensibles aux rapports qu'ils ont avec les nôtres. En écrivant ce mémoire, nous avons envisagé que l'influence de l'oxyde de lithium sur l'oxyde de zinc peut s'expliquer très simplement par le degré de recouvrement de la surface. Je voudrais souligner que nous avons aussi observé une grande accélération du frittage de l'oxyde de zinc en présence d'oxyde de lithium, c'est-à-dire que la croissance du cristal devient beaucoup plus rapide. Cela doit signifier que la lithine est présente sous forme d'une solution solide, mais n'apporte pas d'information sur l'état de distribution de la lithine sur la surface.

STRUCTURE ÉLECTRONIQUE ET ACTIVITÉ CATALYTIQUE DES SOLIDES

Quelques conséquences de la théorie de l'adsorption activée sur les catalyseurs semi-conducteurs

par Jean-Eugène GERMAIN
(Faculté des Sciences de Lille, Chimie générale)

SOMMAIRE

La théorie de la chimisorption par transfert d'électrons sur les solides permet de relier l'activité catalytique à la structure électronique. On montre dans ce qui suit que la diminution de la chaleur d'adsorption et l'augmentation de la chaleur d'activation d'adsorption avec le nombre de molécules adsorbées par unité d'aire de surface active sont en relation simple avec le déplacement apparent du niveau de Fermi du réseau, la position et les déplacements de ce niveau étant eux-mêmes en rapport avec la structure électronique du solide. La théorie permet ensuite de relier analytiquement la forme de l'isotherme d'adsorption à l'équation cinétique, et par suite à l'activité catalytique.

La théorie électronique de l'adsorption activée (chimisorption) et de l'activité catalytique des semi-conducteurs a été récemment mise en relief par Dowden (1) et Boudart (2). L'idée d'un transfert électronique dans la chimisorption n'est pas nouvelle [voir Nyrop (3)] ; elle a l'intérêt de mettre en évidence la relation entre la structure électronique du solide et la spécificité de l'adsorption et par suite celle de la catalyse. Or, la conductivité électronique est la propriété physique la plus directement liée à cette structure, ce qui explique le succès de la classification des catalyseurs de Roginskii (4) en conducteurs et isolants ; cette idée aurait été d'ailleurs pressentie par Pisarzhevskii (5).

Les progrès récents de la physique du solide ont précisé les rapports de cette structure électronique avec la structure cristalline du solide et la présence constante de défauts ou impuretés du réseau (diagramme de bandes). Ils permettent d'espérer une expression quantitative des théories qualitatives de l'adsorption et de la catalyse. Les premiers essais dans cette voie paraissent dus à Vol'Kenstein qui analysa l'adsorption (6), l'effet promoteur (7), et l'activité catalytique (8) des solides ioniques. La variation de la chaleur d'adsorption avec la quantité adsorbée a été calculée par Aigrain et Dugas (9) sur un modèle schématique de semi-conducteur à un niveau d'impureté, calcul repris récemment par Weisz (12), qui essaie en outre d'en dériver la cinétique de l'adsorption.

Il convient de signaler aussi les essais semi-empiriques destinés à mettre en évidence la relation entre semi-conductivité et activité catalytique de divers oxydes par Wagner (10), Hauffe, Glang et Engell (11), Voltz et Weller (13). Nous verrons que si une telle relation existe, elle est cependant loin d'être simple, ce qui explique l'échec des tentatives précédentes.

Rappel de la théorie qualitative de la chimisorption sur les semi-conducteurs (1, 2, 9, 12).

Le réseau cristallin de l'adsorbant se comporte comme une source d'électrons (type N) ou de trous (type P), c'est-à-dire comme donneur ou accepteur dans le transfert électronique au cours duquel la molécule à adsorber gagne ou perd un électron et se transforme en un ion chimisorbé. Le sens du transfert est réglé par les positions respectives du niveau de Fermi E_f du réseau et les niveaux accepteur ou donneur les plus favorables de la molécule M à adsorber, c'est-à-dire par les valeurs de φ, $\mathcal{E}$ et $\mathcal{I}$, respectivement : travail d'extraction du réseau, affinité électronique et potentiel d'ionisation de la molécule. C'est seulement dans le cas de solides conducteurs, dans lesquels électrons et trous sont mobiles, que l'ensemble du cristal peut participer à l'adsorption. Au contraire, pour les isolants, seuls les atomes superficiels du réseau peuvent intervenir. La condition du transfert est que le système dans l'état final soit dans un état énergétique plus stable que dans l'état initial. Prenons par exemple un semi-conducteur type N à température assez basse (zone de conductivité par impureté), de diagramme représenté par la figure 1. L'adsorption de la molécule M sera possible si :

$$\mathcal{E} > \varphi \qquad (1)$$

l'électron cédé par le réseau provenant de l'ionisation d'un centre d'impureté donneur D quelconque voisin de la surface. Seuls les centres d'impuretés D situés à la surface même peuvent être assimilés à des « sites » superficiels actifs classiques. En général, le centre D qui intervient se trouve dans la masse, car le nombre de ces centres dans le volume (densité d'impureté N_d) est très supérieur au nombre de ceux qui se trouvent à la surface même. Si la condition :

$$\mathcal{E} > \chi + \varepsilon \qquad (1\ bis)$$

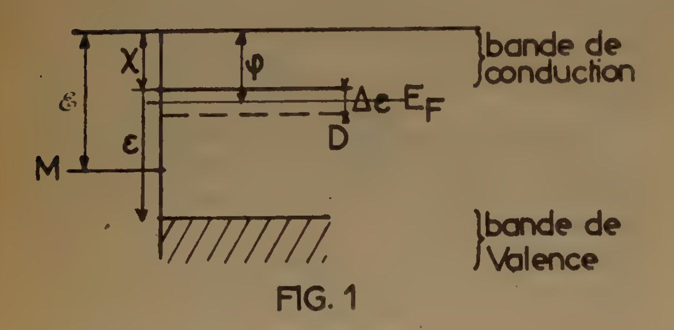


FIG. 1

est réalisée, la molécule M peut capter directement un électron de la bande de valence d'un atome superficiel (généralement ce sera l'anion du cristal) et former une liaison chimique ordinaire. Ce deuxième mécanisme est évidemment le seul possible pour l'adsorption sur les isolants. Le premier sera valable si :

$$\chi + \varepsilon > \mathcal{E} > \chi \qquad (2)$$

Remarquons que le semi-conducteur N décrit ne peut, dans le domaine de basse température, jouer le rôle d'accepteur d'électrons. Mais on sait que, à haute température, le niveau de Fermi E_f descend vers le milieu de la bande interdite, et que des trous apparaissent alors dans sa bande de valence. Donc : le semi-conducteur N pourra jouer le rôle d'accepteur au voisinage de la température où apparaît la conductivité intrinsèque.

Nous pouvons répéter, *mutatis mutandis*, un raisonnement analogue pour l'adsorption sur un semi-conducteur type P, de diagramme représenté par la figure 2. L'adsorption de la molécule M sous forme d'ion positif avec participation des centres accepteurs A du réseau sera possible si :

$$\mathcal{J} < \varphi \qquad (3)$$

et seul valable si :

$$\chi + \varepsilon > \mathcal{J} > \chi \qquad (4)$$

Le semi-conducteur P peut devenir donneur à une température assez élevée pour que des électrons apparaissent dans la bande de conduction.

Les diagrammes (fig. 1 et 2) se modifient sensiblement quand l'adsorption progresse. En effet, la présence de N ions M^- ou M^+ par unité de surface entraîne une densité superficielle de charge électrique égale à $\pm$ Ne. Il lui correspond dans le solide une charge opposée $\mp$Ne localisée dans une couche superficielle, et par conséquent une barrière de potentiel qui augmente (type N, fig. 3) ou diminue (type P, fig. 4) le travail d'extraction du réseau. La situation est formellement analogue à celle d'un contact métal-semi-conducteur [14].

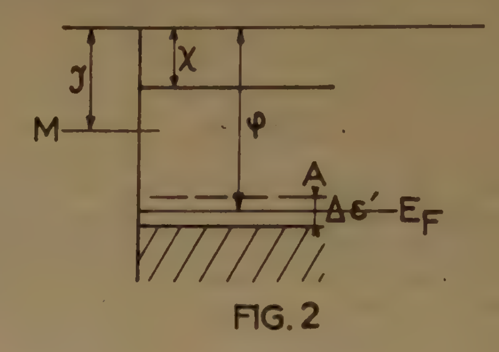


FIG. 2

Dans les deux cas, l'adsorption a pour effet de rapprocher la valeur de φ de celle de $\mathcal{E}$ ou de $\mathcal{J}$; il en résulte une limite théorique résultant des conditions (1) ou (3), c'est-à-dire :

$$\varphi = \mathcal{E} \qquad \text{ou} \qquad \varphi = \mathcal{J}$$

L'énergie dégagée lors de l'adsorption d'une molécule, égale à la chaleur d'adsorption E, est :

Type N $\quad E = \mathcal{E} - \varphi \qquad (5)$

Type P $\quad E = \varphi - \mathcal{J} \qquad (6)$

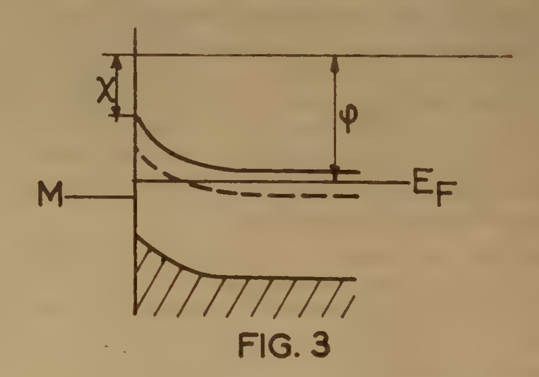


FIG. 3

et E doit diminuer quand N augmente, d'après ce qui précède.

On retrouve alors les deux faits bien connus : limite d'adsorption, diminution de la chaleur d'ad-

sorption avec la quantité de gaz adsorbé. De nombreux auteurs avaient déduit ces conséquences de la théorie simple qui précède, en particulier BOUDART M. [2], mais sous une forme purement *qualitative.*

Théorie quantitative de l'adsorption activée sur le modèle simple de semi-conducteur à un seul niveau d'impureté.

Les premiers essais de théorie quantitative sont dus à VOLKENSTEIN [6, 7, 8] qui prend cependant un point de vue légèrement différent. Il considère en effet que les molécules adsorbées forment des niveaux d'impuretés dans le réseau, niveaux *partiellement*

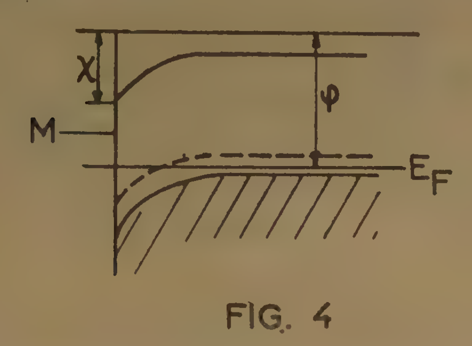


FIG. 4

ionisés selon la position du niveau de FERMI. Il ne semble pas avoir déduit de relation analytique entre la quantité de gaz adsorbé et la chaleur d'adsorption, mais utilise directement son modèle à l'étude des vitesses de réaction catalytique.

Au contraire, AIGRAIN, DUGAS et GERMAIN [24, 9] utilisent le modèle décrit pour calculer cette relation.

A. *Variation de la chaleur d'adsorption avec la quantité adsorbée.*

Le problème revient au calcul de la hauteur de la barrière de potentiel correspondant à une charge superficielle Ne donnée.

1° *Barrière de Schottky.* — AIGRAIN et DUGAS [9] supposent que la charge dans le solide est localisée dans une couche d'épaisseur 1 dans laquelle tous les niveaux d'impuretés sont ionisés (barrière de SCHOTTKY). Le travail d'extraction du réseau, qui était initialement :

$$\begin{cases} \varphi = \chi + \Delta\varepsilon/_2 & \text{Type N (fig. 1)} \\ \varphi = (\chi + \varepsilon) - \Delta\varepsilon'/_2 & \text{Type P (fig. 2)} \end{cases} \qquad (7)$$

devient pour un type N et avec les notations de la figure 5 :

$$\varphi = \chi + \Delta\varepsilon/_2 + eV_0 \qquad (8)$$

χ est la profondeur de la bande de conduction ;

V_0 est la hauteur en volts de la barrière de potentiel.

Le calcul de V_0 se fait à l'aide de l'équation de POISSON, la densité de charge positive étant égale à N_d pour $0 < x < 1$ et nulle pour $x > 1$, et les condi-

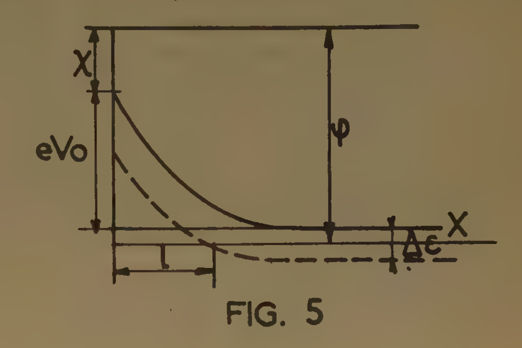


FIG. 5

tions aux limites étant données par la valeur du champ électrique à la surface ($x = 0$) et du potentiel V considéré comme nul pour $x = 1$ (barrière de SCHOTTKY). On trouve ainsi [9] :

$$V_0 = a\,N^2 \qquad (9)$$

avec :

$$a = \frac{4\,\pi e}{\varepsilon_0\,k} \cdot \frac{1}{N_D}$$

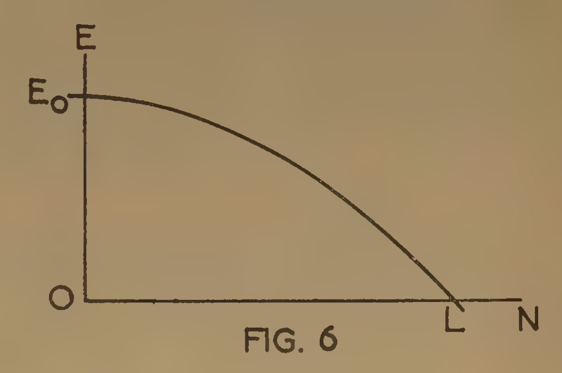


FIG. 6

k constante diélectrique du solide,
ε_0 permittance du vide.
et on déduit de (8) :

$$\varphi = (\chi + \Delta\varepsilon/_2) + aN^2 \qquad (10)$$

$$\boxed{E = \mathcal{E} - (\chi + \Delta\varepsilon/_2) - aN^2} \qquad (11)$$

La chaleur d'adsorption doit donc varier paraboliquement avec la quantité de gaz adsorbée (courbe fig. 6) et la limite théorique N = L (E = 0) est donnée par :

$$L = (E_0/a)^{1/2} \qquad (12)$$

en posant :

$$E_0 = \mathcal{E} - (\chi + \Delta\varepsilon/_2) \quad (13)$$

E_0 est la chaleur d'adsorption initiale (surface nue).

Ces diverses relations furent retrouvées par Weisz ([12]) qui examina quelques cas limites correspondant aux valeurs $E_0 \# \Delta\varepsilon$.

Les conséquences de ces relations ont été discutées extensivement par les auteurs précités. Nous les rappelons brièvement :

1o Les ordres de grandeur de E selon (11) correspondent bien aux valeurs expérimentales (quelques électron-volts, soit quelques dizaines de kilocalories). Une vérification plus précise est impossible à cause du manque de données sur les diagrammes de bandes des catalyseurs courants.

2o Les chaleurs d'adsorption dépendent essentiellement de la position ($\Delta\varepsilon$) des niveaux d'impuretés. On sait que ces niveaux proviennent :

— des défauts intrinsèques du réseau (défauts de Frenkel et de Schottky) ([15]) ;

— des défauts de non-stoechiométrie (sites vacants et cations de valence anormale) ;

— des impuretés, ions étrangers introduits lors de la préparation du catalyseur (solution solide).

Les méthodes empiriques de préparation des catalyseurs (promoteurs, prétraitements) ont pour but d'ajuster les niveaux électroniques de la phase active, et le niveau de Fermi, à l'adsorption de certaines molécules de réactants. On conçoit que la théorie précédente, jointe aux règles permettant de prévoir le type de semi-conductivité (règle de Meyer) ([28]), puisse amener une clarification considérable de ces méthodes.

3o La limite d'adsorption théorique L (12) est certainement supérieure à la limite expérimentale, car la vitesse d'adsorption devient rapidement très faible quand l'adsorption progresse, et on aboutit à un faux équilibre (voir partie B). Cependant, l'équation (12) montre que la surface du réseau est très faiblement recouverte pour $N \doteq L$, L étant très inférieur au nombre d'atomes superficiels par unité de surface. Ce fait bien connu est donc explicable sans avoir recours à l'hypothèse des « sites » privilégiés.

2o *Barrière de Mott.* — Il nous est apparu que les variations expérimentales de chaleur d'adsorption sur les semi-conducteurs, soit directes, soit indirectes, semblent souvent correspondre à une variation linéaire de E avec N ([19]). Nous apportons ici une base théorique à ce fait.

Le modèle de barrière de Schottky utilisé précédemment revient à négliger la « queue » de la barrière de potentiel correspondant à une valeur de V voisine de $\Delta\varepsilon$. Dans cette queue, l'ionisation des niveaux d'impuretés n'est pas totale, de sorte que la densité de charge positive devient fonction de la distance x à la surface. De plus, la densité d'électrons (ou trous pour les types P) n'est plus négligeable, comme on le suppose implicitement dans le modèle de Schottky.

Or, la queue de la barrière n'est pas négligeable dans un certain nombre de cas (fig. 7) :

— au début de l'adsorption, tant que V_0 est de l'ordre de $\Delta\varepsilon$;

— pendant toute l'adsorption si E_0 est de l'ordre

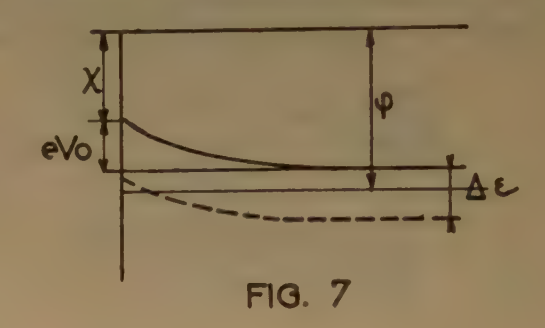


FIG. 7

de $\Delta\varepsilon$ (puisque l'on a évidemment $V_0 \leq E_0$ dans tous les cas).

Un calcul dû à Mott ([15]) montre alors que, effectivement :

$$V_0 = bN \quad (14)$$

avec

$$b = \left(\frac{\pi e}{\varepsilon_0 k}\,\frac{kT}{N_0}\right)^{1/2}$$

dans lequel N_0 est la densité d'électrons libres dans la masse du solide (N_0 est proportionnel à la conductivité du réseau) à la température considérée. Par suite :

$$\varphi = (\chi + \Delta\varepsilon/_2) + bN \quad (15)$$

d'après (8), et :

$$\boxed{E = E_0 - bN} \quad (16)$$

avec E_0 selon (13) :

La courbe E(N) est dans ce cas une droite de pente — b (fig. 8), coupant l'axe des abscisses au point $N = L'$ ($L' \neq L$).

En général, il faudra faire intervenir la barrière de Mott au début de l'adsorption, et la barrière de Schottky lorsqu'on s'approche de la limite théorique L (12), et la courbe E(N) présentera un segment linéaire et un segment parabolique. La partie linéaire est d'autant plus importante que le rapport $E_0/\Delta\varepsilon$ est plus petit (fig. 9). La région de transition exigerait une analyse plus complète.

3° *Adsorption intrinsèque.* — Dans l'adsorption sur un semi-conducteur sans impureté, ou sur un semi-conducteur à impureté dans un domaine de température correspondant à la conductivité intrinsèque (fig. 10), il est évident que la barrière de MOTT conviendra pendant toute la durée de l'adsorption, et les relations précédentes deviendront :

$$\varphi = (\chi + \varepsilon/_2) + bN \quad (17)$$

$$E = E_0 - bN \quad (18)$$

avec :

$$E_0 = \mathcal{E} - (\chi + \varepsilon/_2) \quad (18\ bis)$$

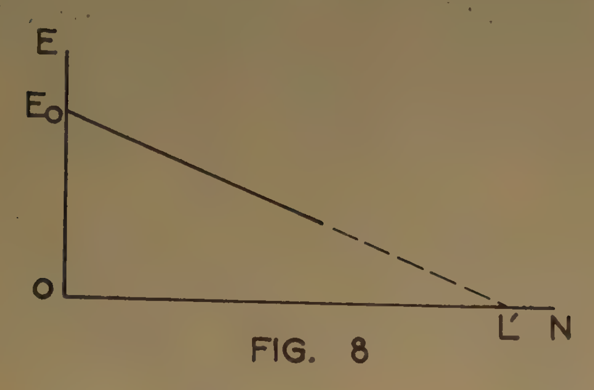


FIG. 8

le niveau de FERMI étant alors situé au milieu de la bande interdite. La partie parabolique de la courbe E(N) disparaît complètement, et la limite théorique d'adsorption sera :

$$L' = E_0/b \quad (19)$$

Cette limite théorique n'a d'ailleurs plus de sens physique, puisque dans les conditions énoncées, la

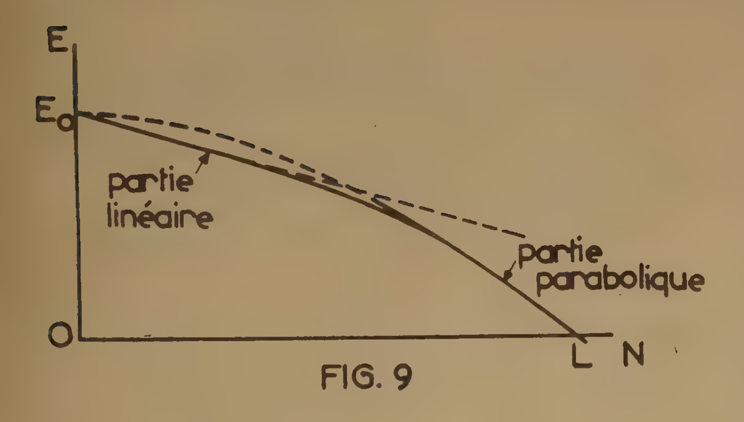


FIG. 9

désorption dont on n'a pas tenu compte jusqu'ici, a une vitesse notable, et on aboutit à un vrai équilibre adsorption-désorption (voir partie B).

4° *Adsorption et température.* — Il résulte des analyses précédentes que la valeur absolue de E_0 et la forme de la loi de variation de E avec N pour un gaz M donné et un semi-conducteur donné dépendent considérablement de la température de l'expérience.

On sait en effet que le niveau de FERMI d'un semi-conducteur N, par exemple, se déplace quand la température croît, et que la valeur initiale du travail d'extraction φ varie selon l'allure de la courbe figure 11 [d'après ([16])]. Soit alors une molécule *accepteur* M telle que :

$$\chi + \varepsilon/_2 < \mathcal{E} < \chi + \varepsilon$$

La condition d'adsorption (1) sera remplie à toute température, mais la chaleur d'adsorption initiale E_0 variera de la valeur (13) à la valeur (18 bis) lorsque l'on passera du domaine de conduction par impureté au domaine de conduction intrinsèque, tandis que la loi de variation E(N) passera de la forme (11) à la forme (18).

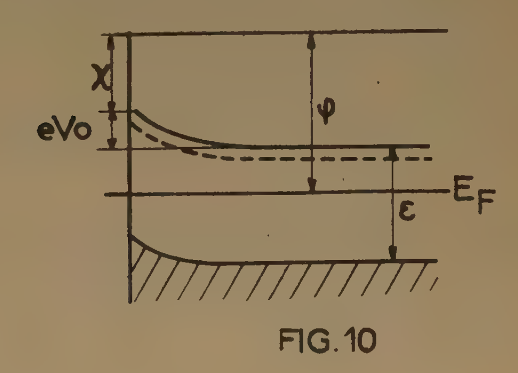


FIG. 10

Mais si l'on considère une molécule accepteur M d'affinité électronique $\mathcal{E}$ telle que :

$$\chi + \Delta\varepsilon/_2 < \mathcal{E} < \chi + \varepsilon/_2$$

la condition (1) ne sera remplie qu'à une température $T < T_m$, T_m définie sur la figure 11 par le point de la courbe d'ordonnée $\mathcal{E}$.

Si nous prenons alors le même semi-conducteur et une molécule M' donneur, telle que :

$$\chi + \Delta\varepsilon/_2 < \mathcal{I} < \chi + \varepsilon/_2$$

la condition d'adsorption de M' (3) ne sera pas remplie à basse température, mais à une température $T > T'_m$ on pourra adsorber cette molécule donneur sur le semi-conducteur N. Cette température T'_m sera définie par le point de la courbe φ (T) d'ordonnée $\mathcal{I}$.

Il est donc possible d'adsorber une molécule donneur sur un semi-conducteur N, en se plaçant à une température suffisamment élevée.

Enfin, considérons un mélange gazeux contenant à la fois des molécules accepteurs M et des molécules donneurs M′ telles que les conditions :

$$\chi + \Delta\varepsilon/_2 < \mathcal{J}' < \mathcal{E} < \chi + \varepsilon/_2$$

soient simultanément remplies. Il résulte de ce qui précède que :

Aux températures $T < T'_m$, seul M sera adsorbé, sous forme M^-.

Aux températures $T > T_m$, seul M′ sera adsorbé, sous forme M'^+.

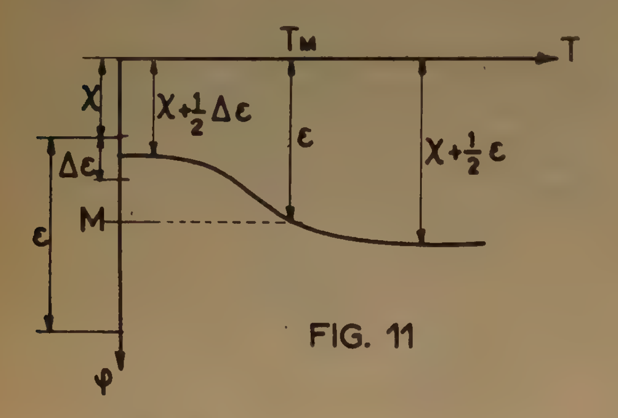


FIG. 11

Aux températures de l'intervalle $T'_m < T < T_m$, les deux types de molécules peuvent être simultanément adsorbées, sous forme respectivement d'ions M^- et M'^+. Comme par hypothèse $\mathcal{J}' < \mathcal{E}$, la combinaison des ions de signe opposé peut avoir lieu à la surface ; il y aura donc réaction, le catalyseur ayant servi à ioniser les réactants, exactement comme un solvant ionise un sel et permet une réaction ionique.

En conclusion, la théorie exposée met en évidence l'influence des deux facteurs principaux de l'adsorption : structure de la phase active et température.

B. *Modèle cinétique de l'adsorption activée* ([17], [19]).

Nous avons déjà remarqué plus haut que la cinétique de l'adsorption joue un rôle plus important que sa statique dans la catalyse. Si nous définissons la vitesse d'adsorption par :

$$v = dN/dt \quad (20)$$

t, temps,

on sait que, en général :

$$v = v_a - v_d \quad (21)$$

v_a vitesse d'adsorption ;
v_d vitesse de désorption.

On peut écrire que l'adsorption d'une molécule M résulte de la rencontre à la surface du catalyseur de cette molécule et d'un électron ou trou mobile du réseau. L'énergie d'activation correspond alors à l'énergie de formation d'un électron ou d'un trou mobile dans le réseau, c'est-à-dire à l'énergie d'activation de conduction. Donc :

$$v_a = f(T).P.\text{Exp} - (Q_a/kT) \quad (22)$$

P, pression du gaz, avec :

$$\left.\begin{array}{ll} Q_a = \varphi - \chi & \text{pour l'adsorption d'un M accepteur} \\ Q_a = (\chi + \varepsilon) - \varphi & \text{pour l'adsorption d'un M donneur} \end{array}\right\} \quad (23)$$

Le facteur de fréquence $f(T)$ varie peu avec T ; il contient théoriquement le produit $(MT)^{-1/2}$ exprimant la proportionnalité entre la pression et le nombre de chocs par unité de surface ([18]), et un facteur de fréquence d'arrivée des électrons ou trous à la surface que nous n'expliciterons pas ici.

Parallèlement, la vitesse de désorption peut être écrite :

$$v_d = g(T).N.\text{Exp} - (Q_d/kT) \quad (24)$$

$g(T)$ étant un facteur de fréquence variant peu avec T. Par contre, l'énergie d'activation de désorption dépend du processus envisagé. Si on admet que l'électron de M^- (ou le trou de M^+) repasse dans la bande de conduction (ou de valence) du réseau, on aura :

$$\left.\begin{array}{ll} Q_d = \mathcal{E} - \chi & \text{pour la désorption de } M^- \\ Q_d = (\chi + \varepsilon) - \mathcal{J} & \text{pour la désorption de } M^+ \end{array}\right\} \quad (25)$$

On arrive au même résultat en utilisant la relation bien connue :

$$E = Q_d - Q_a \quad (26)$$

et les valeurs de E (5) ou (6).

Mais dans le domaine intrinsèque, un autre processus de désorption est théoriquement possible, à savoir, la rencontre d'un trou et de l'ion M^- adsorbé (ou d'un électron et d'un ion M^+). Il lui correspondrait alors :

$$Q_d = (\chi + \varepsilon) - \varphi \quad (\text{pour } M^-) \quad (27)$$

Le vrai équilibre d'adsorption est atteint lorsque $v = 0$.

Combinant les équations (21), (22), (24) et (26), on obtient l'équation fondamentale suivante :

$$\boxed{P = K(T).N.\text{Exp} - (E/kT)} \quad (28)$$

où :

$$K(T) = g(T)/f(T) \quad (29)$$

varie peu avec T.

Ce qui suit a déjà été en partie exposé par ailleurs ([17], [19]), mais nous précisons ici, à la lumière de la théorie quantitative complétée plus haut, les domaines d'application et leurs limites.

1° *Isothermes d'adsorption.* — La forme analytique sera donnée par l'équation (28) dans laquelle

T = cte. Si l'on y porte les valeurs calculées de E en fonction de N, selon (16) au début et selon (11) à la fin de l'adsorption :

$$P = K(T).N.\mathrm{Exp} - (b/kT)(L' - N) \qquad (30)$$

$$P = K(T).N.\mathrm{Exp} - (a/kT)(L^2 - N^2) \qquad (31)$$

joint à la condition : $N \leq L$, L défini par (12).

Il en résulte l'allure de l'isotherme selon la courbe figure 12. L'isotherme réel coïncidera bien avec la courbe théorique au début de l'adsorption qui correspond à la valeur la plus grande de v, selon (21), mais à mesure que N croît, à P et T constants, v décroît, de sorte que la limite observée correspond à un point en dessous de la courbe théorique ; en d'autres termes, l'isotherme expérimental correspond à un faux équilibre, et serait mieux défini par : $v = q$, q limite observable de la vitesse d'adsorption, que par $v = 0$.

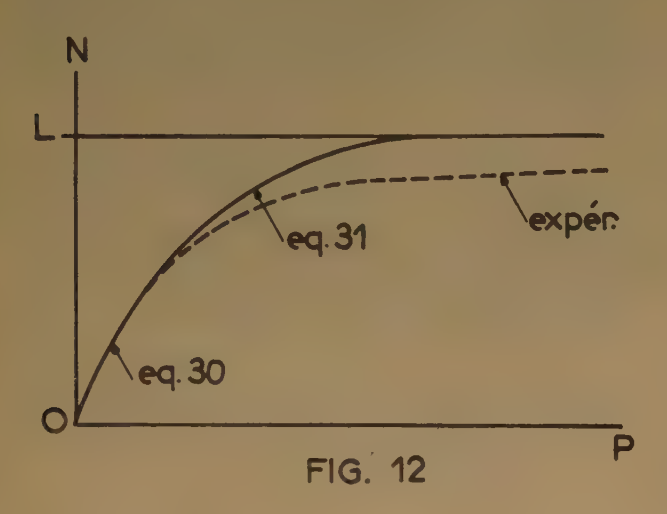


FIG. 12

Toutefois, l'isotherme théorique présente bien l'allure générale de l'isotherme expérimental. On doit pouvoir l'utiliser pour calculer E_0, puisque la pente à l'origine dépend de T selon :

$$(\partial P/\partial N)_0 = K(T).\mathrm{Exp} - E_0/kT \qquad (32)$$

Dans toute la région de l'isotherme correspondant à l'équilibre, on a d'après (28) :

$$E/kT = \mathrm{Log}\ K + \mathrm{Log}\ N/P \qquad (33)$$

ce qui permet d'évaluer E à la constante Log K près.

Or, on sait qu'un certain nombre d'isothermes expérimentaux sont bien représentés par l'équation de LANGMUIR [18] :

$$P = N/c(L'' - N) \quad L'',\ c \text{ constantes à T cte } (L'' < L) \qquad (34)$$

ce qui combiné à l'équation précédente donne :

$$E/kT = \mathrm{Log}\ K + \mathrm{Log}\ c(L'' - N) \qquad (35)$$

valable au début de l'isotherme, qui correspond seul à un vrai équilibre. Remarquons que tant que N/L est assez petit, on peut approcher le logarithme par :

$$\mathrm{Log}\ c(N - L) = \mathrm{Log}\ cL - N/L$$

ce qui représente la partie linéaire de la courbe figure 9.

D'autre part, il est évident que (35) n'a plus de sens lorsque N tend vers L, puisqu'elle conduirait à E infini négatif.

Enfin, il est facile de voir que la coïncidence de la forme de LANGMUIR (34) avec l'isotherme réel est purement formelle. Dans la théorie de LANGMUIR [18], on part de deux hypothèses qui ne sont certainement pas réalisées dans l'adsorption sur les semi-conducteurs :

— la limite L d'adsorption correspond à une couche monomoléculaire recouvrant toute la surface du solide ;

— les chaleurs d'adsorption, d'activation d'adsorption, et de désorption sont constantes, et indépendantes de la fraction de surface recouverte.

D'une façon plus générale, on devrait pouvoir déduire de l'isotherme expérimental la variation de E avec N sans connaître la structure électronique du solide.

2° *Cinétique de l'adsorption.* — La vitesse d'adsorption est donnée à chaque instant par l'expression (21), combinée à (22) et (24).

A basse température, dans le cas de la figure 1, le seul processus de désorption à considérer est le premier correspondant à : $Q_d = \mathcal{E} - \chi$ selon (25). Or par hypothèse, Q_d sera très supérieur à kT, et v_d sera constamment très faible. Donc, la vitesse sera :

$$\boxed{v \# v_a = f(T).P.\mathrm{Exp} - [Q_a/kT]} \qquad (36)$$

Q_a fonction de N.

$$Q_a = \frac{\Delta\varepsilon}{2} + bN \qquad (37)$$

d'après (23) et (15).

Cette équation cinétique sera d'ailleurs vraie jusqu'à la fin de l'adsorption qui correspond à un faux équilibre, v devenant très petit sans que v_d intervienne.

Or, ce type de cinétique a été mis en évidence dans un grand nombre de cas (équation d'ELOVICH), par exemple par TAYLOR et THON [20] dans l'adsorption de l'hydrogène sur l'oxyde de chrome, de zinc, et l'adsorption de l'oxyde de carbone sur le bioxyde de manganèse, l'adsorption de l'oxygène sur l'oxyde de cobalt. On l'écrit souvent :

$$dq/dt = a\ \mathrm{Exp} - \alpha q \qquad (38)$$

q, quantité de gaz adsorbée par unité de masse du catalyseur ; t, temps ; a, α, constantes.

En identifiant (38) à (36), on voit que :

$$a \approx f(T).P.\mathrm{Exp} - \Delta\varepsilon/2\,kT \qquad (39)$$
$$\alpha \approx b/kT$$

Effectivement, il a été vérifié que a croît exponentiellement avec T, et varie comme $P^{0.8}$ (au lieu de P^1).

L'intégration de l'équation cinétique (38) correspond à :

$$\left(q = \frac{1}{\alpha}\,\mathrm{Log}\,\frac{(t+t_0)}{t_0}\right) \qquad t_0 = a/\alpha$$

et on la vérifie en portant sur un graphique (fig. 13) q en fonction de Log $(t + t_0)$, t_0 étant ajusté empiriquement pour obtenir une droite correcte.

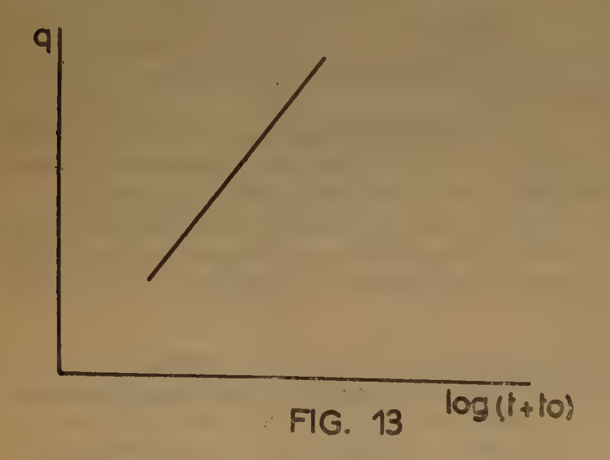


FIG. 13

Notre théorie permet d'affirmer que chaque fois que l'analyse de l'isotherme d'adsorption, dans sa partie correspondant au véritable équilibre, montre une variation linéaire de la chaleur d'adsorption avec la quantité adsorbée, la cinétique d'adsorption prendra la forme de l'équation d'Elovich, et réciproquement.

Cette condition est réalisée dans tous les cas si on se place dans la zone de *haute température* (fig. 10) où l'équation (17) est applicable. Au début de l'adsorption, on observera la cinétique (36), mais dès que N a atteint une valeur telle que $P.f(T)$ et $N.g(T)$ soient comparables, la vitesse de désorption v_d est appréciable, puisque Q_a et Q_d sont alors du même ordre de grandeur, d'après les équations (23), (25) ou (27). Il faudra alors utiliser l'équation complète (21).

Revenons à l'adsorption à basse température, et admettons que la formule (35) découlant de l'isotherme de Langmuir soit vraie pendant toute la durée de l'adsorption. On en déduit, d'après (23) :

$$Q_a = Q_{a_0} + kT\,\mathrm{Log}\,\frac{L}{(L - N)} \qquad (40)$$

d'où, d'après (22) :

$$v = f(T).P.\mathrm{Exp} - (Q_{a_0}/kT)\,.\,(L - N)/L \qquad (41)$$

Cette variation linéaire de la vitesse d'adsorption avec la quantité adsorbée est parfois observée (hydrogène sur charbon) ([22]) et correspond sous forme intégrée à :

$$q = q_m[1 - \mathrm{Exp}\,(-\alpha t)] \qquad (42)$$

q quantité de gaz adsorbée par unité de masse du catalyseur ; q_m valeur limite de q et :

$$\alpha \approx \frac{f(T).P.\mathrm{Exp} - Q_a{}^0/kT}{L}$$

La forme de la cinétique est d'ailleurs peu modifiée si on tient compte de la vitesse de désorption par le premier processus.

De façon plus générale, on peut toujours déduire la forme de l'équation cinétique d'adsorption à pression et température constantes de celle de l'isotherme d'adsorption à la même température.

Cas de catalyseurs à structure électronique complexe.

Nous allons essayer de généraliser dans ce qui suit les résultats obtenus sur le modèle simple à un seul niveau d'impureté au cas plus courant de catalyseurs à structure électronique complexe.

A. Le réseau peut renfermer plusieurs types d'impuretés donneurs et accepteurs, dont on peut caractériser la distribution par leurs densités et leurs positions (niveaux électroniques) :

Donneurs :	1. N_{d_1}	niveau E_{d_1}
Donneurs :	2. N_{d_2}	niveau E_{d_2}
	....	
Accepteurs :	1. N_{a_1}	niveau E_1
Accepteurs :	2. N_{a_2}	niveau E_{a_2}
	....	

A la limite, on pourrait avoir des distributions continues de niveaux d'impuretés.

Ce problème général se ramène facilement au cas simple précédent, puisqu'on peut toujours en principe déterminer à une température donnée la position du niveau de Fermi du réseau en équilibre. Si la densité de donneurs l'emporte de beaucoup, on aura une situation analogue à celle de la figure 1, le niveau de Fermi sera vers le haut de la bande interdite et descendra vers le bas lorsque la température s'élève. On aura une situation symétrique correspondant à la figure 2 si les accepteurs sont beaucoup plus nombreux. Toutefois, la courbe de variation du niveau de Fermi avec la température sera plus compliquée que celle représentée par la figure 11.

B. La densité d'impureté, N_∂, par exemple peut présenter des fluctuations macroscopiques quand on se déplace dans le solide. Il est évident, que les traitements des catalyseurs en atmosphère oxydante ou réductrice modifient cette densité dans une couche superficielle, la masse du cristal n'étant pas en équilibre avec l'atmosphère aux basses températures couramment utilisées. D'autre part, les méthodes usuelles de préparation par précipitation n'assurent nullement une distribution homogène des divers composants.

On montre que, dans ce cas, le potentiel électrostatique varie quand on se déplace dans le solide en équilibre à température constante, et que le diagramme de bandes est en conséquence déformé comme l'indique la figure 14 [16]. Alors, χ est fonction de la position considérée sur la surface et il en est de même de la vitesse d'adsorption (d'après l'équation (23). La vitesse d'adsorption sera plus grande sur les points de plus forte densité d'impureté, qui correspondront alors vraiment aux *points actifs* de TAYLOR.

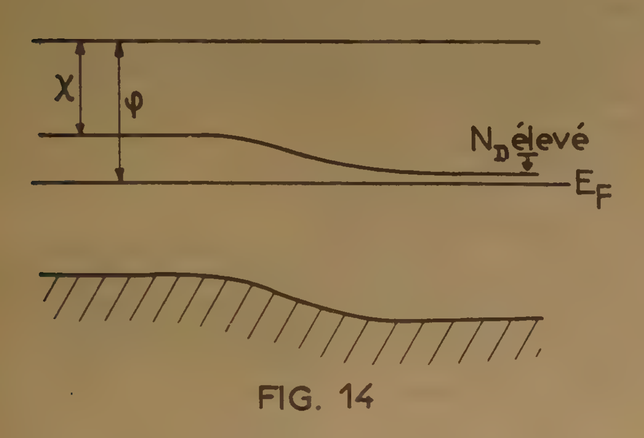


FIG. 14

On voit donc que le catalyseur peut présenter trois types d'hétérogénéité correspondant à des anomalies de structure électronique :

l'hétérogénéité « induite » par l'adsorption elle-même [20] ;

l'hétérogénéité de niveaux d'impuretés (position) ;

l'hétérogénéité de densité de niveaux d'impuretés.

Activité catalytique et structure électronique.

On admet généralement que l'une des conditions fondamentales de l'activité catalytique est l'adsorption activée d'au moins un des réactants sur le catalyseur. Dans ce qui précède, nous avons précisé les conditions de cette adsorption, mais il n'est pas possible d'en tirer des conclusions en ce qui concerne l'activité d'un catalyseur donné pour une réaction donnée sans postuler un certain mécanisme de réaction permettant le calcul complet de la cinétique, calcul au cours duquel interviendront les vitesses d'adsorption selon les formules (22), (23).

La structure électronique intervient donc dans l'activité par l'intermédiaire de ces relations, et il est évident en particulier que la simple connaissance de la conductivité d'un catalyseur et de son type ne suffisent pas à la prévoir.

On peut analyser quelques-uns des multiples mécanismes possibles. Les cas les plus simples sont les réactions de décomposition, car on est certain que l'adsorption activée de la molécule M qui se décompose est indispensable. Mais la cinétique peut être compliquée fortement par l'adsorption des produits de décomposition.

On peut ensuite envisager les réactions du type $M + M' \rightarrow MM'$, M étant un accepteur et M' un donneur par rapport au catalyseur.

1er *cas.* — Décomposition : $M \rightarrow \ldots$ sans adsorption des produits.

Supposons l'état stationnaire atteint, et N le nombre constant de molécules M adsorbées à la surface.

Si la vitesse de réaction est assez grande, $N < N_m$. N_m limite d'adsorption dans les conditions de l'expérience. A cette valeur de N correspond la vitesse d'adsorption (36), par exemple. Elle est égale à la vitesse de réaction. On voit que la vitesse de réaction sera d'autant plus grande que la quantité adsorbée sera plus petite, et que la réaction sera d'ordre fractionnaire, puisque N a l'état stationnaire, défini par l'égalité (43) ne varie pas proportionnellement à P (Q_a est fonction de N).

$$K.N = f(T).P.\mathrm{Exp} - (Q_a/kT) \quad (43)$$

et $v_r = K.N.$ (v_r vitesse de réaction).

(Solution graphique : fig. 15.)

En fait l'ordre décroît continuement quand la pression augmente.

Si la vitesse de réaction est faible, on atteint la limite $N = N_m$ d'adsorption et la vitesse observée devient :

$$v_r = K.N_m \quad (34)$$

K constante de vitesse de réaction.

Or, cette valeur de N_m est donnée par l'isotherme d'adsorption correspondant à la température de l'expérience (fig. 12).

Dans ce cas encore, N_m n'est pas proportionnel à P, et la réaction a un ordre fractionnaire, qui tend d'ailleurs vers zéro aux pressions élevées (asymptote).

La vitesse maximum observable est K.L. à la température de l'expérience.

2e *cas.* — Réaction $M + M' \rightarrow MM'$ sans adsorption de MM'.

Supposons que dans les conditions de l'expérience M soit adsorbé sous forme M^- et M' sous forme M'^+ ; les conditions :

$$\chi < \mathfrak{I}' < \varphi < \mathcal{E} < \chi + \varepsilon$$

doivent alors être réalisées, comme on l'a établi plus haut. Supposons que la vitesse de combinaison des ions à la surface soit grande devant les vitesses d'adsorption des réactants. A l'état stationnaire, la vitesse de réaction v_r sera égale aux vitesses d'adsorption de $M(v_a)$ et de $M'(v'_a)$:

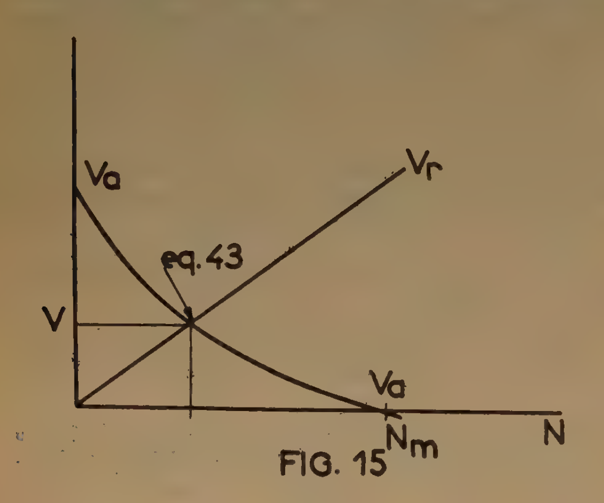


FIG. 15

$$v_r = v_a = v'_a \tag{45}$$

La vitesse v_r de recombinaison des ions à la surface est donnée par la loi d'action de masse :

$$v_r = K.NN' \tag{46}$$

K constantes de vitesse.

Les vitesses d'adsorption sont données par l'équation (36) dans laquelle on doit faire :

$$\left.\begin{aligned} Q_a &= \varphi_0 - \chi + b(N - N') \\ Q'_a &= \chi + \varepsilon - \varphi_0 - b(N - N') \end{aligned}\right\} \tag{47}$$

si φ_0 est la position initiale du niveau de Fermi avant adsorption. L'égalité de v_a et v'_a entraîne une relation entre N et N' qu'on peut écrire :

$$N' - N = (kT/2\ b)\ \mathrm{Log}\ (P'/P) + \mathrm{cte}\ (T) \tag{48}$$

qui montre que lorsqu'on augmente P'/P à température constante N'-N croît.

La solution du problème revient à calculer N et N' en utilisant les deux équations (45), et les valeurs (46) et (36) des vitesses de réaction et d'adsorption. On trouve ainsi :

$$v_r = [P.P'.f(T).f'(T)]^{1/2}\ .\ \mathrm{Exp} - (\varepsilon/2\ kT) \tag{49}$$

pour la vitesse de réaction. Elle est donc d'ordre 1/2 par rapport à chacun des réactants, et l'énergie d'activation observée est égale à la moitié de la largeur de la bande interdite du catalyseur.

Il faut maintenant se souvenir que l'adsorption simultanée de M et M' ne peut avoir lieu que dans le domaine de température $T_m > T > T'_m$ (voir 2e partie, *A*, 4°). A $T > T_m$ et $T < T'_m$ un seul des deux réactants (M' ou M) sera adsorbé, et le mécanisme de réaction devra changer complètement. On devra admettre qu'elle se fait par choc d'une molécule du gaz sur une molécule adsorbée, ce qui correspond à l'ordre cinétique 1 pour la molécule gaz et un ordre fractionnaire ou nul pour la molécule adsorbée.

Ces quelques cas sont des exemples d'utilisation des équations établies plus haut dans l'étude cinétique de la catalyse ; les mécanismes de réaction étant très nombreux, il faut faire une étude particulière de chaque cas pratique.

Conclusions.

La théorie exposée permet en principe la mise en équation de l'activité catalytique d'un semi-conducteur. Il faut toutefois garder présent à l'esprit ses limitations. L'insuffisance des données expérimentales n'en permet pas encore une vérification complète, mais on a mis en évidence la voie dans laquelle les recherches devraient s'engager.

Il est sans doute peu profitable de chercher une relation directe entre la conductivité d'un semi-conducteur et son activité catalytique ; on doit au contraire utiliser les données électriques (conductivité, effet Hall, effet Thomson) pour atteindre la structure électronique du solide. De cette structure, on peut déduire les énergies d'activation à introduire dans la cinétique de la réaction catalytique.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Dowden D. A. — *J. Chem. Soc.*, 1950, 242.
(2) Boudart M. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 1531.
(3) Nyrop J. E. — *The Catalytic action of surfaces*, Copenhagen, 1937.
(4) Roginskii S. Z. — *Compt. Rend. Ac. Sc. U.R.S.S.*, 1949, **67**, 97.

(5) Pisrzhevskii L. V. — *Jubile. C. R. Ac. Sc. U.R.S.S.*, 1936, 559.
(6) Vol'Kenstein F. F. — *J. Chim. Phys. U.R.S.S.*, 1949, **23**, 917.
(7) Vol'kenstein F. F. — *J. Chim. Phys. U.R.S.S.*, 1948, **22**, 311.
(8) Vol'kenstein F. F. — *J. Chim. Phys. U.R.S.S.*, 1950, **24**, 9.
(9) Aigrain et Dugas. — *Zeit. Elekt. angew. Physik. Chem.*, 1952, **56**, 363.
(10) Wagner. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 69.
(11) Hauffe, Glang et Engell. — *Z. Phys. Chem.*, 1952, **201**, 223.
(12) Weisz. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1531.
(13) Voltz et Weller. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 5227.
(14) Slater. — *Quantum theory of matter*, N. Y., 1951, p. 366.
(15) Mott et Gurney. — *Electronic processes in ionic crystals*, Oxford, 1950.
(16) Shockley W. — *Electrons and holes in semiconductors*, N. Y., 1950.
(17) Germain J. E. — *C. R.*, 1954, **238**, 236.
(18) Langmuir I. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1918, **40**, 1361.
(19) Germain J. E. — *C. R.*, 1954, **238**, 345.
(20) Taylor et Thon. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 4169.
(21) Taylor et Howard. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 2259.
(22) Kingman F. F. — *Faraday Society, General Discussion*, 1932, p. 164.
(23) Meyer W. — *Zeit. Elekt. angew. Physik. Chem.*, 1944, **50**, 274.
(24) Aigrain, Dugas et Germain. — *C. R.*, 1951, **232**, 1100.

DISCUSSION

M. Schwab. — On peut obtenir des résultats concluants en comparant directement la conductivité des semiconducteurs et leur action catalytique comme je l'ai montré dans ma communication en collaboration avec J. Block. Naturellement, il serait de beaucoup préférable de mesurer d'abord toutes les données relatives à la semiconductivité et d'aborder alors seulement les questions de catalyse. Mais, comme le Professeur Gray nous l'a expliqué, on rencontre sur cette voie des difficultés infernales. En conséquence, il vaut mieux procéder à des comparaisons préliminaires conduisant à des résultats qualitatifs, plutôt que d'entreprendre des recherches très exactes ne menant pas pour l'instant à des résultats.

M. Germain. — On a le choix entre deux voies, l'une facile mais approximative donnant des résultats contestables, l'autre beaucoup plus difficile, mais plus fondée au point de vue physique.

CORRÉLATION ENTRE LA STRUCTURE, L'ACTIVITÉ CATALYTIQUE ET LES CONSTANTES DES ÉQUILIBRES D'ADSORPTION RELATIVES AUX CATALYSEURS MIXTES POUR LA SYNTHÈSE DU MÉTHANOL

par G. NATTA
(Milan, Istituto di Chimica industriale del Politecnico)

SOMMAIRE

Certaines réactions de catalyse hétérogène sont cinétiquement déterminées par la réaction partielle qui a lieu à la surface du catalyseur. Dans ce cas, la vitesse de réaction dépend de la concentration des molécules des réactifs qui sont adsorbées sur la surface du catalyseur.

Si l'on emploie une méthode dynamique, le régime permanent s'établit rapidement et les concentrations des réactifs restent constantes dans le temps en chaque point de la masse catalytique. Si l'on admet que les phénomènes d'adsorption qui intéressent la catalyse atteignent rapidement l'équilibre, on peut exprimer les concentrations en question en fonction de l'activité que les gaz ont, dans la phase gazeuse, des constantes d'adsorption relatives à chaque gaz qui prend part à la réaction, et du nombre des centres actifs présents.

Nous avons déterminé ces constantes d'adsorption pour l'oxyde de carbone, l'hydrogène et le méthanol, sur certains catalyseurs mixtes pour la synthèse du méthanol. Nous nous sommes servis pour cela de données cinétiques que nous avons déduites d'un grand nombre d'isothermes de réaction, mesurées avec grande précision et reproductibilité.

Nous avons constaté que ces constantes, dans l'intervalle examiné (pression : 100-300 atm, température : 300-400°, rapport initial CO/H_2 = 1/20:1/5), sont indépendantes des pressions partielles des réactifs et de la présence de gaz inerte ; elles sont fonction de la température suivant une expression logarithmique de 1/T.

Ces constantes d'adsorption, déterminées indirectement sur la base des données cinétiques de la réaction, n'intéressent que les centres actifs pour lesquels l'équilibre d'adsorption est atteint rapidement (ces centres sont d'ailleurs les seuls qui intéressent pratiquement les phénomènes catalytiques rapides) et elles ne peuvent donc être établies d'après les isothermes normales d'adsorption qui sont généralement déterminées pour des durées de minutes ou d'heures.

Ces constantes d'adsorption, qui intéressent la catalyse hétérogène, semblent liées aux tangentes à l'origine des isothermes d'adsorption plutôt qu'à la quantité totale de gaz adsorbée.

Nous avons examiné de nombreux catalyseurs à grande activité catalytique contenant de l'oxyde de zinc et des promoteurs divers, et nous les avons comparés avec des variétés actives d'oxyde de zinc. Nous avons déterminé l'influence des promoteurs sur la structure et la texture des catalyseurs, sur la vitesse de réaction, sur la forme des isothermes de réaction, et sur les rapports des constantes d'adsorption des diverses espèces de gaz qui prennent part à la réaction.

Dans plusieurs cas examinés, les promoteurs introduits avec l'oxyde de zinc semblent ne pas modifier le mécanisme de la catalyse, les rapports entre les constantes d'adsorption des gaz, mais tout simplement le nombre des centres actifs.

Le comportement est différent dans le cas de catalyseurs qui contiennent du cuivre, en plus de l'oxyde de zinc, et pour lesquels l'énergie apparente d'activation apparaît beaucoup plus petite.

Pour tous les catalyseurs examinés, nous avons déterminé, aux rayons X, les dimensions des cristaux et certains d'entre eux ont été examinés au microscope électronique. Les phénomènes de vieillissement sont accompagnés par une variation des dimensions des cristaux et du nombre des centres actifs, tandis que l'on ne constate pas une variation du rapport des constantes d'adsorption et de l'énergie apparente d'activation.

Chaque étude de l'influence exercée par les facteurs structuraux sur l'activité d'un catalyseur exige, en général, des mesures cinétiques rigoureuses. Presque tous les anciens travaux cinétiques et particulièrement ceux avec des réactions à haute pression, ne peuvent être pris en considération, n'ayant pas été faits dans des conditions appropriées, pour obtenir des températures constantes dans toute la masse catalytique.

Ayant eu l'occasion d'étudier soigneusement la cinétique de la synthèse du méthanol, j'ai cherché à réunir les données pouvant mettre en relation l'activité pratique d'un catalyseur avec sa constitution et sa structure [1].

Nos recherches concernent des catalyseurs du type de ceux qui sont appliqués dans la grande industrie chimique et dans des réactions en phase gazeuse. Ces catalyseurs doivent avoir des propriétés particulières :

1° activité catalytique élevée ;

2° sélectivité élevée ;

3° persistance de ces activité et sélectivité dans le temps (résistance au vieillissement) ;

4° stabilité dimensionnelle dans le temps ;

5° résistance mécanique élevée ;

6° résistance à l'effritement sous l'effet des variations de température ;

7° conductibilité thermique autant que possible élevée.

La coexistence de ces caractéristiques exige des propriétés particulières de porosité, de distribution des dimensions dans les pores, mais en même temps, en général, des rapports élevés entre le poids du volume unitaire du catalyseur et le poids spécifique réel de la substance dont il est formé, afin de pouvoir réaliser les conditions de stabilité thermique et mécanique. Il en résulte des exigences pratiques plus grandes pour les réactions qui sont effectuées à haute pression, pour lesquelles, afin de réduire le volume des réacteurs, il est important d'augmenter au maximum le rapport entre la surface active facilement accessible aux gaz de réaction et le volume catalytique, tandis que la quantité notable de chaleur dégagée par unité de volume rend importantes les caractéristiques de conductibilité thermique. La structure et la texture des catalyseurs ont une influence non seulement sur leur activité, mais aussi sur les autres caractéristiques. Beaucoup de catalyseurs employés pratiquement (qui doivent durer plusieurs mois ou plusieurs années) sont préparés par des méthodes bien différentes de celles employées dans les laboratoires. Par exemple, en ce qui concerne la synthèse du méthanol, la plupart des catalyseurs décrits dans les publications scientifiques ont été obtenus à partir de solutions par précipitation de composés se transformant facilement en oxydes (hydroxydes, carbonates basiques, oxalates, etc.) [2].

Cette méthode de préparation conduit le plus souvent à des produits ayant une densité apparente très basse et qui s'effritent facilement à l'emploi. Aux caractéristiques favorables de grande surface spécifique (se rapportant à l'unité de poids) s'opposent des caractéristiques défavorables (faible quantité en poids de catalyseur par unité de volume, résistance mécanique insuffisante, faible conductibilité thermique).

Peu nombreuses sont les données publiées sur les catalyseurs industriels. L'I. G. Farbenindustrie [3] a employé des catalyseurs de densité très élevée (densité des granules = 1,70-1,75) obtenus par malaxage de l'oxyde de zinc avec une quantité élevée d'anhydride chromique (40-50 parties de CrO_3 % de ZnO). On doit probablement à la faible activité catalytique de l'oxyde de zinc d'origine la nécessité d'employer de grandes quantités d'acide chromique, lequel corrode les surfaces des cristaux. L'acide chromique agit comme promoteur, car il rend active la surface de chaque cristal par une action de corrosion et parce que le chromite de zinc amorphe, se formant par réduction successive du chromate, empêche le grossissement des cristaux malgré la compacité du catalyseur obtenu par transformation successive en pastilles à haute pression. Cette méthode de préparation permet d'obtenir, à partir de types cristallins de ZnO (par exemple ZnO obtenu par sublimation ou par combustion du zinc), des catalyseurs très résistants surtout au vieillissement.

Mais ces caractéristiques sont obtenues au désavantage d'autres caractéristiques, par exemple de la sélectivité, qui d'après les données publiées, ne paraît pas très élevée.

Nous avons comparé quelques catalyseurs obtenus par une autre voie et avant tout des catalyseurs constitués par de l'oxyde de zinc pur ou presque pur.

D'après les données précédentes de la littérature, les oxydes de zinc qui paraissaient particulièrement actifs étaient :

1° ZnO obtenu par calcination de la smithsonite cristalline (densité du granule $\sim$ 2,5, dimension des cristaux = 90 Å pour le catalyseur obtenu à 350° [4]).

Ce catalyseur a été employé industriellement en Italie dans la période 1929-1935.

2° ZnO obtenu par décomposition de l'acétate de zinc fondu [5].

Ce catalyseur est constitué par des cristaux aciculaires d'oxyde de zinc, ayant des dimensions moyennes rœntgenographiques de 250 Å, bien que chaque cristal présente dans la direction de son axe une longueur remarquable jusqu'à des milliers d'Å, d'après l'examen au microscope électronique.

La densité des granules varie suivant les conditions (quantité d'acétate traitée, température, pression des gaz, etc.) dans lesquelles la décomposition est effectuée.

3° Catalyseurs comme en 2°, obtenus en mélangeant l'acétate de chrome à l'acétate de zinc, ou par imprégnation de l'oxyde obtenu à partir de celui-ci avec de l'acide chromique.

4° Oxyde de zinc obtenu à partir de carbonate basique précipité, par calcination à basse température. Ce catalyseur, bien qu'il présente aussitôt après sa préparation par calcination à 300° des dimensions inférieures à 200 Å, grossit rapidement avec le vieillissement (600 Å après quelques heures de chauffage à 550°). Son activité diminue rapidement avec le temps, si bien qu'il ne peut pas être utilisé tout seul comme catalyseur industriel. Par conséquent, on n'a pas fait de mesures cinétiques.

5° Un des catalyseurs industriels de la Société Montecatini (ZnO = 89 %, Cr_2O_3 = 11 %). Ce catalyseur est un des catalyseurs les plus sélectifs et les plus résistants, parmi ceux que nous connaissons.

En plus de ces catalyseurs, on a examiné quelques catalyseurs contenant de l'oxyde de cuivre, et notamment :

1° chromite de cuivre, obtenu par décomposition du chromate de cuivre et d'ammonium ;

2° plusieurs catalyseurs mélangés, à base de ZnO-CuO-Cr_2O_3 en différentes proportions, obtenus par décomposition de mélanges de composés décomposables de zinc, cuivre bivalent et chrome trivalent.

Comme il résulte des précédents travaux (6), les catalyseurs contenant du cuivre vieillissent facilement pendant l'emploi et, d'après quelques auteurs, avec formation de la phase α du laiton par réduction partielle de l'oxyde de zinc, provoquée par la présence du cuivre réduit. Dans un de nos précédents travaux, ce vieillissement était suivi en faisant des mesures cinétiques sur un catalyseur mélangé. Des travaux récents, effectués en collaboration avec MAZZANTI et CORRADINI, démontrent que l'importance de ce phénomène peut être réduite dans les catalyseurs ayant des teneurs élevées en chrome.

Il a été trouvé, en outre, qu'en opérant à des températures inférieures à 350°, il n'y a pas de formation de laiton, appréciable par les moyens rœntgenographiques. De plus, les catalyseurs à teneur élevée en chrome peuvent être stabilisés après un chauffage prolongé en atmosphère d'hydrogène (par exemple, le catalyseur contenant du Zn-Cu-Cr dans les rapports atomiques de 50:25:25 a été stabilisé par un chauffage de 250 heures à 330° sous pression de 5-10 atm d'hydrogène). Nous considérons, comme étant stabilisés, les catalyseurs dont l'activité ne diminue pas par un fonctionnement prolongé (jusqu'à un mois) à des températures inférieures ou égales à celles employées pour la stabilisation. De ce dernier catalyseur, comme nous le verrons, on a effectué une étude cinétique complète.

Les recherches de caractère cinétique sur des catalyseurs industriels doivent être faites dans des conditions correspondant à leurs conditions d'emploi, c'est-à-dire dans des conditions de marche continue, à régime stationnaire et, par conséquent, avec un flux des gaz de réaction à vitesse constante.

En outre, il est possible d'avoir des données utilisables pour les déterminations des constantes cinétiques, seulement si l'on opère à température constante dans toute la masse du catalyseur et pour tout le temps de l'essai.

Nous allons vous faire part ici de quelques-unes de nos recherches effectuées sur les catalyseurs pour la synthèse du méthanol, recherches qui ont été effectuées sur les catalyseurs, dont l'activité est restée constante pendant le temps nécessaire aux essais. L'étude cinétique complète a été effectuée en collaboration avec G. MAZZANTI sur deux catalyseurs qui n'ont pas changé d'activité catalytique pendant quelques mois de fonctionnement dans les conditions d'emploi adoptées par nous, et notamment sur le catalyseur de composition 89 % ZnO-11 % Cr_2O_3, dont il a déjà été question dans une note précédente, et sur le catalyseur de composition 50 % Zn, 25 % Cu, 25 % Cr mentionné auparavant.

L'appareillage employé, décrit dans une de nos notes précédentes (1), a permis de maintenir constante la température pendant chaque essai dans toute la masse du catalyseur et cela a été obtenu en adoptant un rapport élevé (5 cm^{-1}) entre la surface disponible pour l'échange de la chaleur et le volume du catalyseur.

Le processus d'ensemble d'une catalyse hétérogène, en présence d'une phase gazeuse, comprend les étapes intermédiaires suivantes :

1° diffusion des réactifs de la phase gazeuse à l'interface entre la phase gazeuse et la surface solide du catalyseur ;

2° adsorption des réactifs sur les centres actifs ;

3° réaction entre les réactifs chimisorbés ;

4° désorption des produits de réaction ;

5° diffusion des produits de réaction de l'interface de séparation solide-gaz dans la phase gazeuse.

Dans les conditions où l'on a opéré, l'influence du « Mass transfer » et du « Heat transfer » sont négligeables, si bien qu'il a été possible d'étudier l'influence des autres facteurs cinétiques sur la réaction.

Sur la base d'un grand nombre d'isothermes effectuées dans différentes conditions, on a pu démontrer qu'avec les catalyseurs étudiés par nous (à base de ZnO et de CuO), la phase cinétique déterminante est 3 qui correspond aux réactions de surface. Après avoir démontré la rapidité des processus 2 et 4, on a pu admettre que la concentration de chaque espèce réactive dans la surface active du catalyseur est une fonction des activités des espèces présentes en phase gazeuse et de leurs constantes d'adsorption. En indiquant par C_L la concentration des centres actifs libres, par C_{Lo} celle de tous les centres actifs, par C_{CO}, C_{H_2}, C_{CH_3OH}, la concentration de CO, H_2, CH_3OH en moles adsorbées par unité de masse du catalyseur, on a :

$$C_{CO} = K_{CO}\, C_L\, a_{CO}$$

$$C_{H_2} = K_{H_2}\, C_L\, a_{H_2}$$

$$C_{CH_3OH} = K_{CH_3OH}\, C_L\, a_{CH_3OH}$$

$$C_L = \frac{C_{Lo}}{1 + K_{CO}\, a_{CO} + K_{H_2}\, a_{H_2} + K_{CH_3OH}\, a_{CH_3OH}}$$

L'équation cinétique trouvée en appliquant la méthode de HOUGEN et WATSON (7) est la suivante :

$$r = \frac{KS^2\, C_{Lo}\, K_{CO}\, K^2_{H_2} \left(f_{CO}\, p_{CO}\, f^2_{H_2}\, p^2_{H_2} - \frac{1}{K_{eq}}\, f_{CH_3OH}\, p_{CH_3OH} \right)}{2\left(1 + K_{CO}\, f_{CO}\, p_{CO} + K_{H_2}\, f_{H_2}\, p_{H_2} + K_{CH_3OH}\, f_{CH_3OH}\, p_{CH_3OH}\right)^3}$$

qui peut être écrit :

$$r = \frac{f_{CO}\, p_{CO}\, f_{H_2}\, p_{H_2} - f_{CH_3OH} \cdot p_{CH_3OH}/K_{eq}}{(A + B\, f_{CO}\, p_{CO} + C f_{H_2}\, p_{H_2} + D f_{CH_3OH} \cdot p_{CH_3OH})^3}$$

ou K est la constante de vitesse de la réaction de surface, S est le nombre de centres adjacents à chaque centre actif, où A, B, C, D sont des grandeurs positives, fonctions de la températures (indépendantes des autres conditions, pressions partielles, vitesse spatiale etc.), et p_{CO}, p_{H_2}, p_{CH_3OH} et f_{CO}, f_{H_2}, f_{CH_3OH} sont respectivement des pressions partielles et des coefficients d'activité et K_{eq} est la constante d'équilibre. Les constantes A, B, C, D ont été déterminées très soigneusement pour un catalyseur ZnO-Cr_2O_3 (89 % ZnO-11 % Cr_2O_3) et ont été vérifiées sur des essais cinétiques effectués dans des conditions différentes de celles ayant servi à leur détermination.

L'examen des rapports entre les constantes B, C, D et la constante A est intéressant, car ces rapports correspondent aux constantes des équations d'adsorption :

$$K_{CO} = \frac{B}{A}\,;\; K_{H_2} = \frac{C}{A}\,;\; K_{CH_3OH} = \frac{D}{A}\,;$$

$$1/A = (1/2\ K\ S^2\ C_{Lo}\ K_{CO}\ K^2_{H_2})^{1/3}$$

Ces constantes d'adsorption sont indiquées sur la figure 1. Des essais effectués avec plusieurs catalyseurs contenant des rapports différents entre le ZnO et le Cr_2O_3, ou même avec des catalyseurs spéciaux très résistants à base de ZnO ne contenant pas de chrome (ZnO obtenu à partir de l'acétate et de la smithsonite), ont démontré que les courbes cinétiques effectuées dans les mêmes conditions, mais avec des catalyseurs différents, sont superposables, si on multiplie par une constante l'échelle du facteur temps.

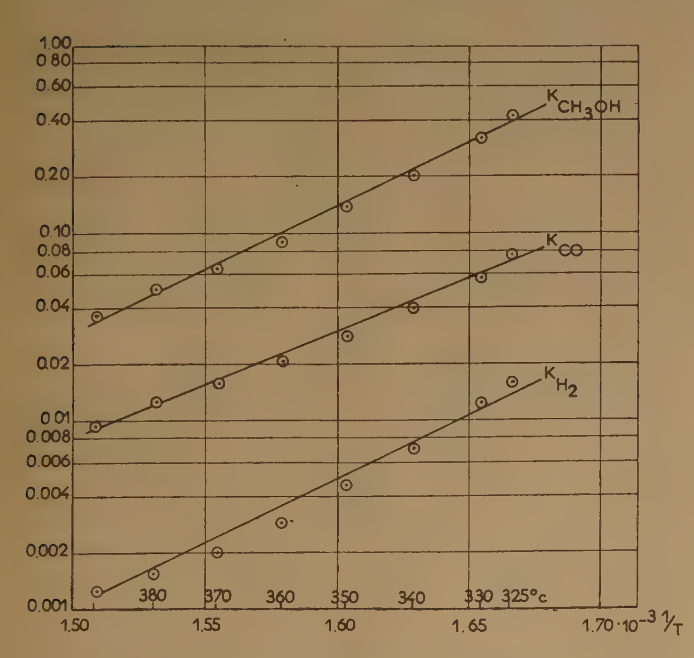


Fig. 1. — Constantes d'adsorption d'un catalyseur mixte ZnO 89 % - Cr_2O_3 11 % (% en poids).

Sur la fig. 2 on compare une courbe, calculée pour la réaction de surface avec les constantes indiquées sur la fig. 1, les données théoriques pour une réaction homogène et les données cinétiques expérimentales déterminées à 342° et 220 atm

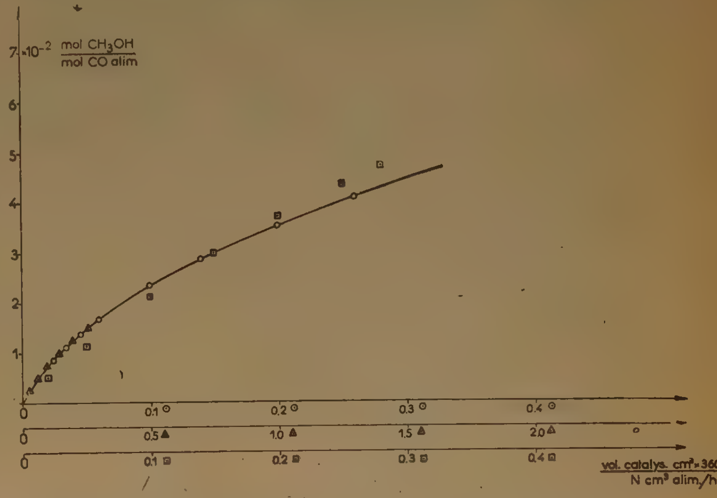


Fig. 2. — Comparaison entre la courbe cinétique de la réaction de surface, les données théoriques pour la réaction homogène □ et les données expérimentales d'un catalyseur mixte ZnO-Cr_2O_3 ○ et d'un catalyseur ZnO à partir de l'acétate Δ.

(rapport H_2/CO = 10/1) avec un catalyseur mixte 89 % ZnO — 11% C_2rO_3 (% en poids) et avec un catalyseur ZnO obtenu par décomposition de l'acétate de Zn. Sur la fig. 3 on compare les données cinétiques correspondantes déterminées à 371° et 220 atm avec la même composition du gaz, avec le même catalyseur mixte et avec l'oxyde de zinc obtenu à partir de la smithsonite.

Déjà, dans des essais précédents, on avait observé que la chaleur apparente d'activation est pratiquement la même (environ 30.000) pour des catalyseurs très actifs, contenant seulement de l'oxyde de zinc et pour des catalyseurs mélangés ZnO-Cr_2O_3 comme pour le catalyseur 89 % ZnO-11 % Cr_2O_3 que nous avons étudié. Dans le tableau I, on compare les chaleurs d'activation de quelques catalyseurs, que nous avons examinés.

La constatation faite auparavant que les courbes peuvent se superposer en multipliant l'échelle des

TABLEAU I

Catalyseur	Méthode de préparation	$E_{app.}$ cal/mole
ZnO	Déc. acétate de Zn	30.000
ZnO	Calcination smithsonite	29.000
$ZnO-Cr_2O_3$	Déc. acétate Zn (90 %) et Cr (5 %) + 5 % CrO_3	28.000
Zn:Cu:Cr = 6:3:1	Décomp. acét. de Cu, Zn, Cr	20.000
Zn:Cu:Cr = 5:2,5:2,5..	Décomp. acét. de Cu, Zn, Cr	20.000
Zn:Cu:Cr = 8:1:1	Décomp. acét. de Cu, Zn, Cr	18.000
Chromite de cuivre ...	Déc. chromate de cuivre et ammonium	16.000

facteurs temps par une constante, démontre que le type d'équation cinétique est le même pour les différents catalyseurs $ZnO-Cr_2O_3$, ce qui prouve que pour tous les catalyseurs la phase déterminante est la réaction de surface et qu'en outre les constantes d'adsorption (au moins celle du CO et de l'hydrogène) présentent des valeurs égales ou des valeurs se trouvant entre elles dans des rapports constants (dans le sens que les courbes des rapports K_{CO}/K_{H_2} en fonction de la température sont pratiquement les mêmes pour tous les catalyseurs).

Il résulte, en outre, que :

1° les centres actifs pour un même catalyseur sont du même type, ou au moins sont du même type que ceux qui intéressent pratiquement la catalyse ;

2° le centres actifs qui intéressent la catalyse dans les catalyseurs $ZnO-Cr_2O_3$ ne varient pas dans leurs caractéristiques, par suite de la variation de la teneur en chrome, mais c'est leur nombre seulement qui varie ;

3° le CO est adsorbé beaucoup plus que l'hydrogène, le méthanol beaucoup plus que le CO ;

4° on obtient, par conséquent, les vitesses maximum de réaction pour des rapports H_2:CO beaucoup plus grands que les rapports stoechiométriques, ce qui avait déjà été observé dans le fonctionnement d'installations industrielles ;

5° la valeur élevée de la constante d'adsorption du méthanol explique son action de ralentissement dans l'obtention de hautes transformations jusqu'aux limites possibles du point de vue thermodynamique.

La chaleur d'activation de la réaction superficielle (50.000 cal) est plus élevée que la chaleur d'activation apparente pour la réaction globale.

Si l'on compare les valeurs de la constante d'adsorption, déterminées par l'interprétation des mesures cinétiques, avec les valeurs obtenues dans des mesures expérimentales de SARTORI [8], on parvient aux conclusions suivantes :

1° des mesures d'adsorption pendant des temps longs donnent des valeurs peu différentes entre les quantités totales de CO et de H_2, tandis que les données cinétiques démontrent que la concentration du CO dans les centres actifs, qui intéressent la catalyse, est 5-6 fois plus grande que celle du H_2 ;

2° les mesures d'adsorption faites par SARTORI [8] démontrent cependant que pendant un temps très court, le CO est adsorbé plus fortement que l'hydrogène.

On doit en déduire que ce n'est pas toute la quantité des réactifs, pouvant être adsorbés, qui intéresse la catalyse, mais seulement ceux qui sont adsorbés au début, c'est-à-dire ceux qui correspondent aux processus les plus rapides, ou probablement ceux qui sont adsorbés par les centres les plus actifs. Les quantités élevées de H_2, qui sont adsorbées dans des temps de contact de longue durée, sont dues probablement à la diffusion de l'hydrogène à l'intérieur du réseau cristallin et ne présentent, par conséquent, aucun intérêt pour la catalyse.

D'autres observations intéressantes peuvent être faites en considérant la variation des constantes d'équilibre d'adsorption avec la température (fig. 1). Ces variations sont très fortes, et on calcule pour cela une chaleur d'adsorption élevée pour le ZnO (ou pour les catalyseurs $ZnO-Cr_2O_3$). Les points expérimentaux s'éloignent légèrement d'une ligne droite dans un diagramme semi-logarithmique et, particulièrement dans le cas de H_2, correspondant à une allure légèrement concave. Aux basses températures, on calculerait une chaleur d'adsorption un peu plus élevée qu'à des températures plus hautes (pour lesquelles on a une adsorption moindre). Ces données ne sont pourtant pas suffisantes pour prouver qu'il existe différents types de centres actifs parmi lesquels ceux qui prévalent aux basses températures présentent des chaleurs d'adsorption plus fortes, car l'écart par rapport à une ligne droite est de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales.

Un comportement bien différent est présenté par les catalyseurs contenant seulement du CuO et du Cr_2O_3, ou des catalyseurs ternaires $CuO-ZnO-Cr_2O_3$. Nous n'avons pas eu la possibilité d'examiner des catalyseurs exempts de chrome, car ils présentent une résistance insuffisante au vieillissement.

Les catalyseurs contenant du cuivre ont été, avant leur emploi, stabilisés selon les indications précédentes.

Pour un de ceux-ci (Zn:Cu:Cr = 5:2,5:2,5), on a fait une nombreuse série d'isothermes à différentes températures et à différentes pressions et composi-

tions des gaz. Même dans ce cas, on a pu établir que la phase déterminante, du point de vue cinétique, est la réaction entre les composants adsorbés. On a trouvé une expression cinétique analogue à celle trouvée avec les catalyseurs Zn-Cr. Il en résulte pourtant des variations quelque peu différentes pour les deux catalyseurs, et surtout la variation avec la température des constantes d'adsorption est très différente (voir fig. 4).

Dans les tableaux II et III, on compare les valeurs des constantes des deux catalyseurs. Il est intéressant d'observer que le catalyseur contenant du cuivre, tout en donnant des plus grandes vitesses de réaction dans le processus d'ensemble, présente à certaines températures des valeurs plus petites des constantes d'adsorption pour les gaz de réaction, en comparaison du catalyseur $ZnO\text{-}Cr_2O_3$. Celui-ci présente cependant une valeur du facteur cinétique KS^2C_{Lo} considérablement plus petite, ce qui est peut-être dû à une valeur plus basse de la constante K de la vitesse de réaction, ou alors à un nombre plus petit de centres actifs, ou à ces deux causes.

Aussi bien la chaleur apparente d'activation, que celle calculée pour la réaction superficielle, sont beaucoup plus basses que celles que l'on trouve pour les catalyseurs $ZnO\text{-}Cr_2O_3$. Cela permet d'utiliser ces catalyseurs à des températures inférieures à 320°, auxquelles les catalyseurs $ZnO\text{-}Cr_2O_3$ ne peuvent pas être employés pratiquement.

En ce qui concerne la structure des catalyseurs, on observe : pour les catalyseurs $ZnO\text{-}Cr_2O_3$ la présence de chrome et son pourcentage n'ont pas d'influence sensible sur la chaleur apparente d'activation. Bien que les centres actifs, comme nous l'avons vu, paraissent du même type, indépendamment de la quantité de chrome présent, la présence de chrome agit toutefois sur l'activité, sur la résistance au vieillissement et on doit pour cela penser que celui-ci fait augmenter le nombre de centres actifs et qu'il les stabilise.

L'examen aux rayons X montre que le vieillissement des catalyseurs est accompagné normalement par un grossissement des cristaux. La présence de chrome empêche ce grossissement. Dans l'oxyde de zinc très pur, même s'il est formé par des cristaux très petits (ZnO obtenu à partir de carbonate précipité), le grossissement des cristaux est rapide par chauffage à 400° (voir fig. 6).

La fig. 5 montre la variation des dimensions des cristaux après des chauffages successifs d'une heure et demie aux températures de 300°, 350°, 400°, 450°, 500°.

L'oxyde de zinc obtenu à partir de la smithsonite minérale est beaucoup plus résistant au vieillissement et cela est dû probablement à certaines impuretés présentes en solution solide dans le ZnO. Sa porosité bien distribuée (due au dégagement de CO_2 pendant la décomposition du carbonate neutre) et

TABLEAU II - Constantes cinétiques à 325° C

Catalyseurs	A	B	C	D	K_{CO}	K_{H_2}	K_{CH_3OH}	$k \frac{S^2}{2} C_{Lo}$	Rapports			
									K_{CO}	K_{H_2}	K_{CH_3OH}	k
89 % ZnO - 11 % Cr_2O_3	50	3,80	0,82	21,2	$6{,}60.10^{-3}$	14.10^{-3}	$3{,}90.10^{-1}$	0,37	1,44	1,52	1,44	0,36
Zn : Cu : Cr = 5:2.5:2.5	62,5	2,85	0,57	17,1	$4{,}60.10^{-2}$	$9{,}2.10^{-2}$	$2{,}70.10^{-1}$	1,03				

TABLEAU III - Constantes cinétiques à 330° C

Catalyseurs	A	B	C	D	K_{CO}	K_{H_2}	K_{CH_3OH}	$k \frac{S^2}{2} C_{Lo}$	Rapports			
									K_{CO}	K_{H_2}	K_{CH_3OH}	k
89 % ZnO - 11 % Cr_2O_3	60	3,55	0,73	19,0	$5{,}9.10^{-3}$	$12{,}2.10^{-3}$	$3{,}17.10^{-1}$	0,53	1,31	1,34	1,22	0,44
Zn:Cu:Cr = 5:2.5:2.5 ..	61	2,75	0,55	15,9	$4{,}5.10^{-2}$	$9{,}1.10^{-2}$	$2{,}60.10^{-1}$	1,20				

A la différence du catalyseur $ZnO\text{-}Cr_2O_3$, on calcule pour les catalyseurs $ZnO\text{-}CuO\text{-}Cr_2O_3$ une basse chaleur d'adsorption des gaz de réaction et, par conséquent, une petite variation des constantes d'adsorption avec la température (tableau IV).

TABLEAU IV

Catalyseurs	Chaleur d'adsorption			Energie d'act.	
	ΔH_{CO}	ΔH_{H_2}	ΔH_{CH_3OH}	$E_{app.}$	$E_{sup.}$
ZnO 89 % - Cr_2O_2 11 % ..	— 24.000	— 31.000	— 30.000	30.000	50.000
Zn:Cu:Cr = = 5:2,5:2,5 ..	— 2.000	— 1.500	— 7.000	21.000	22.000

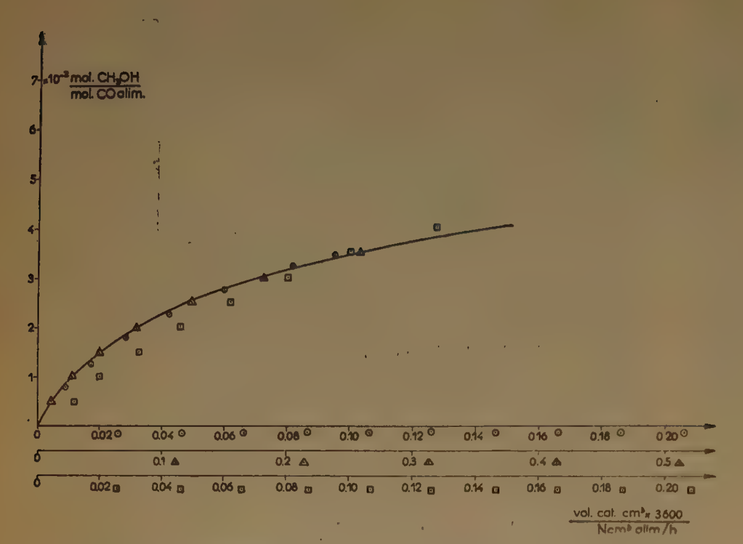


Fig. 3. — Comparaison entre la courbe cinétique de la réaction de surface, les données expérimentales d'un catalyseur simple (ZnO de smithsonite) Δ et d'un catalyseur mixte $ZnO - Cr_2O_2$ ○, et les données théoriques pour la réaction homogène □.

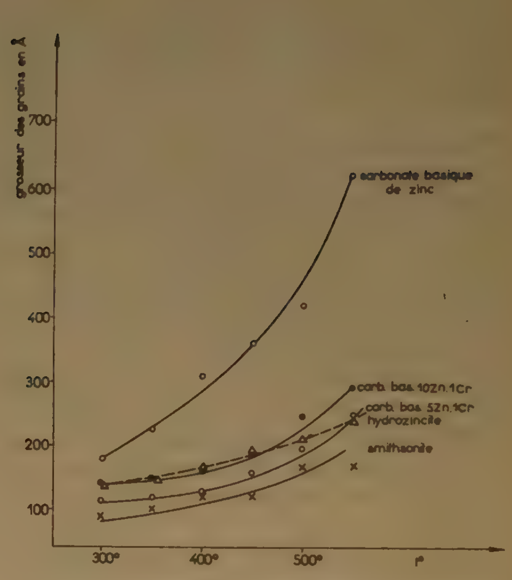


Fig. 5. — Grossissement des cristaux de différents catalyseurs à diverses températures.

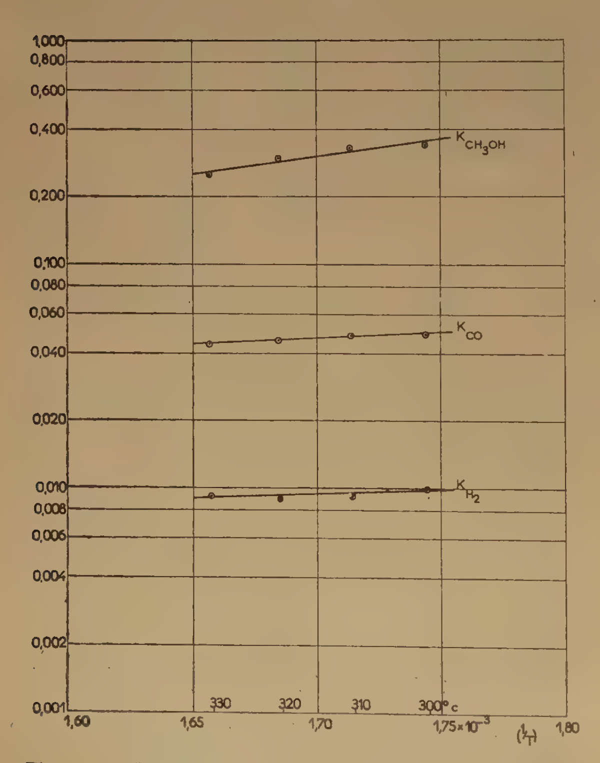


Fig. 4. — Constantes d'adsorption d'un catalyseur mixte Zn : Cu : Cr = 50 : 25 : 25.

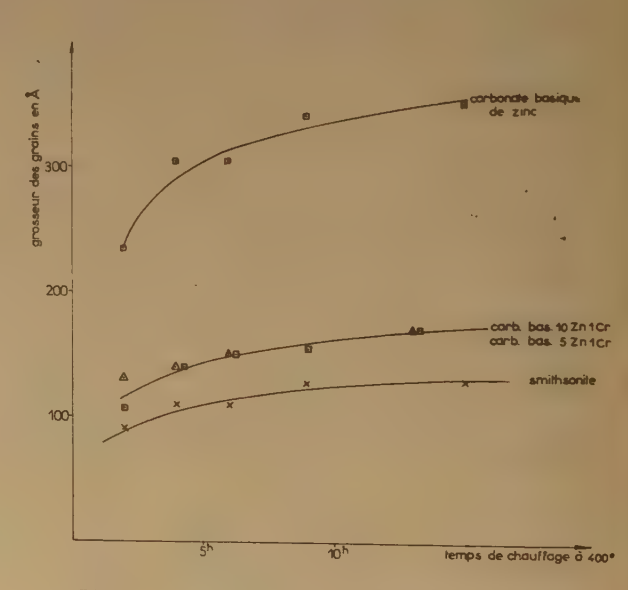


Fig. 6. — Grossissement des cristaux avec le temps.

la densité des granules (particle density) relativement élevée sont la cause de sa remarquable activité catalytique et de sa résistance au vieillissement. L'oxyde de zinc obtenu à partir de l'acétate doit son activité catalytique non seulement aux petites dimensions des cristaux, mais plutôt à leur forme particulière allongée et à la présence d'environ 1-2 pour mille de carbone élémentaire, qui agit comme promoteur, en empêchant la cristallisation du ZnO.

Des activités catalytiques identiques ont été observées dans les meilleurs catalyseurs $ZnO-Cr_2O_3$, indépendamment de la façon dont le chrome est introduit, c'est-à-dire par précipitation de sels de chrome trivalent avec l'oxyde de zinc, ou alors par imprégnation de l'oxyde de zinc avec de l'acide chromique. Si dans la deuxième méthode de préparation on emploie un oxyde de zinc déjà actif, le chrome agit dans ce cas comme stabilisant. L'examen roentgenographique montre que l'oxyde de chrome, ajouté de n'importe quelle façon, a tendance à se transformer en chromite de zinc, dépourvu ou presque de toute activité catalytique. L'action du chrome est, par conséquent, d'empêcher le grossissement des cristaux de ZnO.

Le chrome produit un effet analogue sur les catalyseurs $ZnO-CuO-Cr_2O_3$.

Il ne nous a pas été possible cependant d'obtenir des catalyseurs très actifs et stables, constitués seulement par du CuO et du Cr_2O_3. Un catalyseur stable que nous avons obtenu à partir du chromite de cuivre est beaucoup moins actif que les catalyseurs Cu-Zn-Cr. Si l'on opère à des températures basses, inférieures à 330°, la réduction du catalyseur avec formation de laiton n'a pas été observée. Probablement, la réduction du cuivre est seulement partielle et a lieu déjà dans la phase de stabilisation du catalyseur. Il est intéressant de noter que des chaleurs apparentes d'activation plus basses que celles des catalyseurs $ZnO-Cr_2O_3$ ont été trouvées, non seulement dans les catalyseurs contenant du cuivre et du chrome, mais aussi dans ceux qui contenaient du cuivre, du chrome et du zinc, ayant des teneurs en ZnO relativement hautes.

Etant donné que les constantes d'adsorption du CO et du H_2 sont, comme l'on a dit, plus petites pour des catalyseurs contenant du cuivre, par rapport aux meilleurs catalyseurs contenant seulement du $ZnO-Cr_2O_3$, et comme il est probable que les catalyseurs $ZnO-Cr_2O_3$ ne présentent pas une surface plus petite que ceux à base de $ZnO-CuO-Cr_2O_3$, il faut supposer que la plus forte activité de ces derniers serait due à la moindre chaleur d'activation de la réaction superficielle (22.000 cal au lieu de 50.000 cal).

La chaleur apparente d'activation du processus d'ensemble est également moindre, mais la différence entre les deux types de catalyseurs est moins évidente (20.000 au lieu de 30.000).

BIBLIOGRAPHIE

(1) G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti et I. Pasquon. — *La Chim. et l'Ind.* (1953), **35**, 705.
G. Natta et P. Corradini. — *Proceedings of the Intern. Symposium on the Reactivity of Solids*, Gothenburg, 1952.
(2) R. M. Evans et W. L. Newton. — *Ind. Eng. Chem.* (1926), **18**, 513.
W. K. Lewis et P. K. Frolich. — *Ind. Eng. Chem.* (1928), **20**, 285.
R. L. Brown et A. E. Galloway. — *Ind. Eng. Chem.* (1928), **20**, 961.
I. R. Huttman et B. F. Dodge. — *Ind. Eng. Chem.* (1929), **21**, 1056.
M. C. Molsrad et B. F. Dodge. — *Ind. Eng. Chem.* (1935), **27**, 134.
(3) Fiat. — *Final Report* (1946), nº 888.
(4) G. Natta. — *Brevetto Ital.* (1929), 267.698 ; *D. R. P.* (1935), **612**, 267.
G. Natta. — *Giorn. Chim. Ind. Appl.* (1930), **12**, 13.
O. Kosteliz et G. Hensinger. — *Chim. Ind.* (1939), **42**, 577.
(5) G. Natta. — *Brev. Ital.* (1936), 342.930 ; *Brev. Fr.* (1937), **822**, 818.
(6) R. Nusskamm et P. K. Frolich. — *Ind. Eng. Chem.* (1931), **23**, 1386.
Ivanov. — *Mem. Inst. Chem. Bl. Ukrain Acad. Sci.* (1934), **1**, 49.
(7) O. A. Hougen et K. H. Watson. — *Ind. Eng. Chem.* (1943), **35**, 529.
(8) G. Sartori. — *Gazz. Chim. It.* (1937), **67**, 69, 98.

DISCUSSION

M. Schwab. — Il est très intéressant d'observer, dans cette analyse cinétique totale que M. Natta a donnée de la synthèse du méthanol, que le troisième ordre donne la meilleure représentation des mesures. Cela veut dire que ce n'est pas toujours la chimisorption qui détermine la vitesse de la réaction catalytique, mais que, dans ce cas, c'est la réaction chimique entre les molécules chimisorbées à la surface.

En outre, nous avons observé que dans la coprécipitation du zinc et du chrome, il se forme du chromite de zinc et que seul l'oxyde de zinc en excès cristallise comme tel. M. Natta est-il d'avis que, dans ce cas, l'action promotrice de l'oxyde de chrome se ramène à une action du chromite de zinc ?

M. Natta. — Nous avons examiné des catalyseurs $ZnO-Cr_2O_3$ que nous avons obtenus par des méthodes différentes : par coprécipitation des hydroxydes ou des carbonates basiques de zinc et chrome, par décomposition de mélanges d'acétates, par attaque de l'oxyde de zinc avec des solutions d'acide chromique. Dans tous les cas, l'oxyde de chrome a tendance à se combiner avec le zinc, dans les conditions d'emploi, et à former du chromite de zinc.

A la température de 350° C, le chromite de zinc est imparfaitement cristallin et donne aux rayons X des lignes très élargies ; à des températures plus élevées, il est mieux cristallisé

Le chromite de zinc par lui-même n'est pas un catalyseur pour la synthèse du méthanol, mais il agit comme un excellent promoteur en empêchant la cristallisation de l'oxyde de zinc et en stabilisant ses centres actifs.

Il est probable, en outre, qu'à l'interface entre les phases oxyde de zinc et oxyde de chrome (ou chromite de zinc) le contact, ou l'insertion dans la surface de l'oxyde de zinc, des molécules d'un oxyde trivalent stabilise les centres actifs et en particulier la conservation de zones, à la surface de l'oxyde de zinc, dans lesquelles des ions zinc soient réductibles à l'état de zinc élémentaire.

Il est très improbable que, dans les catalyseurs préparés à basse température, l'oxyde de chrome entre en solution solide dans l'oxyde de zinc, mais il est possible que des molécules de Cr_2O_3 soient combinées à la surface des cristaux de ZnO. L'oxyde de chrome, cependant, ne modifie pas la nature et les caractéristiques de la chimisorption des centres actifs qui sont à la surface du réseau de l'oxyde de zinc, et cela est prouvé par le fait que les constantes d'adsorption de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène par l'oxyde de zinc ne sont pas modifiées par la présence d'oxyde de chrome.

RELATION ENTRE L'ACTIVITÉ CATALYTIQUE DES POUDRES ET LEUR PERMÉABILITÉ AUX GAZ

par K. TORKAR
(Institute für Anorganische und Physikalische Chemie
(Directeur : Prof. Dr. G.-F. Hüttig)
Technische Hochschule, Graz, Autriche)

SOMMAIRE

Les mesures d'adsorption, de perméabilité aux gaz et d'activité catalytique pour la décomposition de l'eau oxygénée, effectuées sur quatre poudres de rutile très finement divisées, permettent d'établir la relation entre ces propriétés. Les poudres forment des agglomérats dont la grandeur et la surface peuvent être déterminées par mesure de la perméabilité aux gaz. Un gaz s'écoulant à travers la poudre n'entre pratiquement en contact qu'avec la surface de ces agglomérats. Il en est de même pour un liquide, ce qui justifie le comportement catalytique de la poudre dans un liquide. La surface interne des agglomérats n'intervient qu'après établissement d'un équilibre de diffusion. L'aptitude à donner des agglomérats dépend de l'activité et de la finesse de la poudre. La possibilité d'accroître le pouvoir catalytique d'une poudre par augmentation de son activité et de sa finesse est, par suite, limitée par la formation toujours plus grande d'agglomérats.

Lorsqu'on emploie des catalyseurs sous forme de poudres, on s'efforce de réaliser une surface spécifique aussi grande que possible et, par là, une activité catalytique élevée. Il importe, par suite, d'étudier cette relation de façon très précise pour des poudres très finement dispersées. Cependant le pouvoir catalytique observé ne dépend pas seulement de la surface même. Il est donc nécessaire, pour expliquer le comportement catalytique d'une poudre, de connaître ces deux grandeurs.

Le présent travail est relatif à des recherches sur quatre poudres différentes de TiO_2, qui se distinguent par leurs conditions d'obtention et par les grandeurs moyennes des particules qui ont varié de 0,1 à $0,3.10^{-4}$ cm. Pour établir l'activité catalytique, on a eu recours à la décomposition de l'eau oxygénée. Pour déterminer la surface spécifique, on a utilisé des mesures d'adsorption et la méthode de perméabilité aux gaz ; on a disposé de plus de prises de vue de microscopie électronique.

Détermination de la surface spécifique à partir de mesures d'adsorption.

Pour atteindre la surface spécifique, on a d'abord effectué des mesures d'adsorption et fait appel à l'adsorption de l'ammoniac gazeux à la température ordinaire. On a interprété les résultats au moyen de l'équation de Langmuir :

$$\frac{p}{n} = \frac{p}{\varkappa} + \frac{1}{\varkappa . K} \qquad (1)$$

On a déterminé graphiquement la pente de la droite représentative de p/n en fonction de p. p est la pression d'équilibre de l'ammoniac ; n la quantité d'ammoniac adsorbée sous cette pression, exprimée en millimoles de NH_3 par mole de TiO_2 ; $\varkappa$ est la quantité d'ammoniac, exprimée également en millimoles de NH_3 par mole de TiO_2, qui pourrait être adsorbée au maximum en supposant que l'adsorption se fasse en couche monomoléculaire et que l'activité de la surface soit partout la même. Dans ces conditions, si l'on connaît l'espace occupé par une molécule d'ammoniac, on peut calculer la surface de la poudre en cm² par gramme de TiO_2, par conséquent la surface spécifique. Au moyen de l'équation (4) considérée plus loin, on déduit de la surface spécifique S_1 le diamètre moyen d_m des particules. Les valeurs déduites des mesures d'adsorption pour $\varkappa$, S_1 et d_m sont rapportées dans le tableau 1. Dans le calcul de d_m, on a admis pour le facteur de forme $\gamma = 6$, ainsi que l'exige la théorie des corps à centre de symétrie (comme les sphères). La validité de cette hypothèse est confirmée par des prises de vue de microscopie électronique effectuées à la Technische Hochschule de Graz (fig. 1). Elles montrent que les grandeurs des particules sont comprises entre 0,1 et $0,3.10^{-4}$ cm, en accord avec les résultats de nos mesures. La détermination des teneurs en eau témoigne de même d'une proportionnalité à la surface spécifique. Ces valeurs sont portées

Tableau I

Sorte de poudre	$\varkappa$ mMol/Mol	S_1 cm²/g	d_m cm	Ten. en eau en poids %
A	29,0	$87,0.10^3$	$0,180.10^{-4}$	0,28
B	21,8	$65,4.10^3$	0,240	0,21
C	18,0	$54,0.10^3$	0,290	0,19
D	47,8	$143,0.10^3$	0,110	0,44

dans le tableau I sous forme de pourcentage d'augmentation de poids, rapporté à 1 g de poudre sèche.

De toutes les mesures effectuées jusqu'à présent, il résulte que la totalité de la surface spécifique est active pour l'adsorption des gaz (ammoniac ou vapeur d'eau), autrement dit, si l'on compare avec les prises de vue de microscopie électronique, que notre détermination de la surface spécifique est en bon accord avec cette méthode.

Détermination de la surface spécifique à partir de la perméabilité aux gaz.

Une autre méthode de détermination de la surface spécifique, de plus en plus employée ces derniers temps, implique la mesure de la perméabilité spécifique d'une poudre aux gaz. Dans cette méthode, on fait s'écouler lentement un gaz à travers la poudre étudiée et l'on mesure la vitesse d'écoulement ainsi que la chute de pression le long de la couche de poudre. Il faut encore faire entrer en ligne de compte la section et la longueur de la couche, la porosité de la poudre et la viscosité du milieu d'écoulement. Le travail a été effectué conformément à la méthode de F. M. Lea et R. W. Nurse [1]. L'interprétation ne peut toutefois se faire au moyen de la relation établie par Léa et Nurse, car elle n'est valable que si l'on vérifie les lois d'un écoulement laminaire. Ces lois sont valables tant que la largeur des capillaires est notablement plus grande que le libre parcours moyen des molécules du gaz. Si, comme dans le cas présent, les diamètres des capillaires sont comparables aux libres parcours, il faut avoir recours aux lois de l'écoulement moléculaire de Knudsen, ainsi que l'a fait, par exemple, J. C. Arnell [2]. Nous avons donc employé la formule d'Arnell pour interpréter les résultats de nos mesures. Elle s'exprime comme suit :

$$Q = \frac{(p_1 - p_2) \cdot F \cdot \varepsilon^3}{k \cdot \eta \cdot S_2^2 \cdot L \cdot (1-\varepsilon)^2} + \delta \cdot \frac{8}{3} \cdot \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \sqrt{\frac{RT}{M}} \cdot \frac{p_1 - p_2}{p_m} \cdot \frac{F}{L} \cdot \frac{\alpha - \varepsilon}{(1-\varepsilon)S_2} \quad (2)$$

Q = quantité de gaz s'écoulant en cm^3/sec.
p_1 et p_2 = pressions avant et après la couche de poudre en dyne/cm^2.
F = section de la couche de poudre en cm^2.
L = longueur de la couche de poudre en cm.
ε = porosité de la poudre (quote-part des pores en volume).
η = viscosité du gaz qui s'écoule, en poises.
k = facteur de Kozeny = 5,0.
S_2 = surface spécifique en cm^2/g.
R = constante des gaz = $8,3149.10^7$ (erg. degré$^{-1}$. mole^{-1}).
T = température en ° K.
M = poids moléculaire du gaz.
p_m = pression moyenne dans la couche de poudre

$$p_m = p_1 - \frac{\Delta p}{2} \text{ en dyne/cm}^2.$$

δ = facteur de correction d'Arnell = 0,9.
α = facteur de correction d'Arnell.

Pour une interprétation plus poussée, on a utilisé encore les relations suivantes :

$$S = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{1}{m_T} \quad (3)$$

et :

$$m_T = \frac{1}{\gamma} \cdot d_m \quad (4)$$

(ρ = densité des grains de poudre).

m_T est ce qu'on appelle le « rayon particulaire hydraulique » ; il est défini comme étant le quotient du volume par la surface d'une particule de poudre. Il se relie au diamètre moyen d_m grâce au facteur de forme γ [voir L. Zagar [4]]. Le facteur de forme est égal à 6 pour les corps qui admettent un centre de symétrie comme les sphères, cubes, etc.. Il est d'autant plus grand que la forme de la particule s'écarte davantage des formes symétriques indiquées.

Les résultats de mesure de perméabilité aux gaz sont rassemblées dans le tableau II.

On voit donc que l'on obtient, par la méthode de la perméabilité aux gaz, des surfaces spécifiques notablement plus petites que par la méthode d'adsorption. Si l'on calcule, à partir des valeurs de S_2 ou de m_T et en supposant les particules sphériques (γ = 6) le diamètre particulaire moyen d_a efficace pour la perméabilité aux gaz, on obtient des valeurs qui sont environ dix fois plus grandes que celles qu'on trouve pour les diamètres d_m par adsorption ou par microscopie électronique. Cette différence s'explique par le fait que ces poudres, dans un état de dispersion extrêmement fine, forment des agglomérats dont l'ordre de grandeur est de 1 à 2.10^{-4} cm. La perméabilité aux gaz est déterminée non par la grandeur des particules isolées mais en première ligne

Tableau II

Sorte de poudre	S_2 cm^2/g	m_T cm	d_a cm
A	$11,0.10^3$	$0,236.10^{-4}$	$1,42.10^{-4}$
B	9,75	0,267	1,60
C	11,3	0,230	1,38
D	16,25	0,160	0,96

par la grandeur de ces agglomérats. Les agglomérats se comportent comme de grosses particules isolées et ne sont pas traversés par le gaz de façon appréciable. La surface calculée à partir de la perméabilité n'est, par suite, pas la surface des particules isolées, mais bien celle des agglomérats.

Les agglomérats sont nettement visibles sur l'image de microscopie électronique. Ils se sont formés bien que la poudre ait été divisée, avant la prise de vue, par action des ultrasons. La grandeur des agglomérats s'accorde aussi avec les valeurs calculées pour d_a. La figure 1 représente une telle vue pour la poudre D à un grossissement électro-optique de 10.800.

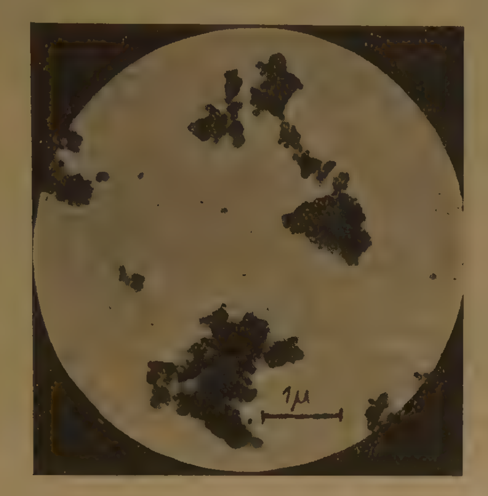


Fig. 1.

La méthode de la perméabilité est donc en défaut dans le cas présent pour la détermination de la surface spécifique vraie, mais elle fournit des indications précieuses sur la grandeur des agglomérats, dont les images de microscopie électronique confirment la présence.

Déterminaison de l'activité catalytique.

Pour déterminer l'activité catalytique, on a étudié la catalyse de décomposition de l'eau oyygénée par la poudre de rutile employée. A cette fin, on a introduit chaque fois, dans 25 cm³ d'eau oxygénée (à 80,9% en volume), 0,06 g de la poudre de rutile régulièrement répartie dans l'eau par action des ultrasons et l'on a suivi pendant deux heures la quantité d'oxygène libérée par décomposition à 60° C. La quantité d'oxygène dégagée par minute augmenta proportionnellement au temps, différemment suivant les poudres. On trouve dans le tableau III les résultats des mesures, savoir les cm³ d'oxygène par minute au début de l'essai (v_a) et à la fin (v_e).

Le pouvoir catalytique v doit d'une part être proportionnel à la surface efficace de la poudre, d'autre part dépendre aussi de l'activité de la surface (activité spécifique), que l'on obtient en divisant l'activité catalytique totale observée v par la surface spécifique active S :

$$A = v/S$$

Il est facile de comparer l'activité superficielle ainsi définie avec les résultats des mesures d'adsorption, car la grandeur K de l'équation (1) de Langmuir correspond à l'affinité de la surface pour le gaz adsorbé. Pour pouvoir procéder à cette comparaison, il faut introduire aussi dans le tableau III les valeurs de K déduites des mesures d'adsorption. Il importe en outre de distinguer si c'est la surface S_1 des particules séparées qui est active pour la décomposition de l'eau oxygénée ou la surface S_2 des agglomérats. Il faut donc rechercher si K est proportionnel à v/S_1 ou à v/S_2 ; de plus on peut encore, à ce propos, séparer les valeurs initiales et finales de v. S'il y a proportionnalité, le terme $v/S.K$ doit avoir une valeur constante ; ces termes sont donc portés dans le tableau III.

Tableau III

Sorte de poudre	K	v_a	v_e	$\frac{v_a}{S_1.K}$	$\frac{v_a}{S_2.K}$	$\frac{v_e}{S_1.K}$	$\frac{v_e}{S_2.K}$	$\frac{d_a.d_m}{K}$
A	0,108	1,42	2,22	1,51	1,19	2,36	1,87	2,36
B	0,162	1,96	2,47	1,85	1,24	2,33	1,57	2,37
C	0,180	2,27	2,36	2,34	1,12	2,43	1,16	2,22
D	0,049	1,00	1,57	1,43	1,25	2,24	1,97	2,16

On constate qu'il y a proportionnalité entre K et v/S, qu'ainsi l'activité catalytique par cm² de surface, déduite de la décomposition de l'eau oxygénée, est égale à la constante d'affinité K de Langmuir.

Mais on voit de plus que l'activité catalytique v_a au début de l'essai est plutôt proportionnelle à la surface S_2 des agglomérats, l'activité catalytique v_e en fin d'essai plutôt proportionnelle à la surface S_1 des particules isolées. Cela donne à penser que seule la surface des agglomérats est active au début de la décomposition, que, par contre, au cours de la décomposition, la surface des particules isolées devient de plus en plus active. L'explication serait que, au moment de l'introduction de la suspension de TiO_2 dans l'eau oxygénée, la décomposition se produirait sur la surface totale S_1 (ces premières valeurs n'auraient pu être saisies pour des raisons de technique expérimentale), provoquant ainsi un appauvrissement en eau oxygénée à l'intérieur des agglomérats, de telle sorte que, dans la première partie de l'essai, la surface des agglomérats agirait seule. De l'eau oxygénée fraîche ne pourrait parvenir que par diffu-

sion à l'intérieur des agglomérats et, par suite, la surface des particules isolées ne redeviendrait active qu'après établissement d'un équilibre de diffusion.

Pour finir, il reste à discuter la question de savoir si l'on peut déduire des résultats des mesures une relation entre l'aptitude de la poudre à constituer des agglomérats et l'activité de la surface, car il va de soi que ces deux propriétés doivent être liées l'une à l'autre.

L'aptitude à donner des agglomérats dépend certainement de l'activité de la poudre. Plus l'activité est grande, plus gros sont les agglomérats susceptibles de se former. D'autre part, une poudre grossière, même active, ne constituera pas d'agglomérats. Par contre une poudre très fine conduit à des agglomérats, même si elle est relativement peu active. Il faudrait donc supposer que la grandeur d_a des agglomérats est proportionnelle à K/d_m. S'il en est ainsi, l'expression $d_a.d_m/K$ doit avoir une valeur constante, et c'est bien ce que démontrent les nombres du tableau III. Cela signifie que, pour les poudres très fines, on peut tirer de la mesure de la perméabilité aux gaz des enseignementssur l'activité de la poudre et par suite sur son comportement catalytique.

BIBLIOGRAPHIE

(1) F. M. Lea et R. W. Nurse. — *J. soc. Ind.* (1939), **58,** 277.
(2) J. C. Arnell. — *Canadien J. Research* (1949), A **27,** 207.
(3) K. Torkar. — *Ber. dtsch. Ker. Ges.* (à l'impression).
(4) L. Zagar. — *Koll. Z.* (1953), **130,** 1.

DISCUSSION

M. Imelik. — Quelle est la forme des isothermes obtenues par l'adsorption de l'ammoniaque sur le rutile ? Avez-vous tracé l'isotherme jusqu'à la pression de saturation de l'ammoniaque ?

M. Torkar. — Les isothermes ont été tracées seulement jusqu'à la pression relative 0,6.

M. Imelik. — Si les isothermes ont été faites seulement jusqu'à la pression relative 0,6, on ne peut pas affirmer avec certitude qu'il s'agisse vraiment d'isothermes du type I. Il est d'ailleurs connu que l'oxyde de titane, constitué normalement de particules non poreuses, donne des isothermes du type II (Brunauer, Emmett, Harkins et leurs collaborateurs). Or, dans ce cas, l'application de la formule de Langmuir au calcul de la surface des solides n'est pas justifiée, car il s'agit d'adsorption multimoléculaire et l'erreur faite dans l'évaluation de la surface peut être très considérable.

D'une manière générale, une normalisation des méthodes de mesures est souhaitable pour permettre la comparaison des résultats obtenus dans divers laboratoires. Je pense que la méthode de Brunauer, Emmett et Teller a fait ses preuves maintenant et peut être adoptée comme méthode de référence, ce qui est d'ailleurs déjà le cas dans la plupart des laboratoires. L'emploi d'azote, d'argon, de krypton et, dans certains cas, d'éthane et d'éthylène donne une très grande souplesse à cette méthode, permettant l'évaluation des surfaces dans un vaste domaine de valeurs.

M. Torkar. — Je suis tout à fait d'accord avec M. Imelik en ce qui concerne la nécessité d'utilisation de méthodes normalisées, comme la méthode B.E.T. par exemple, pour des mesures quantitatives de la surface des poudres. Toutefois, en ce qui concerne les échantillons étudiés dans ce mémoire, les mesures avec l'ammoniac ont été faites en relation avec d'autres recherches. Nous les avons utilisées pour le travail présent, puisqu'elles permettent de comparer les quatre catalyseurs, même sans connaître la surface d'une molécule d'ammoniac ou la nature de l'adsorption (uni- ou multimoléculaire). Ce qui est important pour la discussion des résultats présentés, c'est la taille des particules et des agglomérats, déterminée à l'aide du microscope électronique, les expériences d'activité catalytique et les mesures de perméabilité. Les autres expériences ne sont que des compléments qui, concordant bien avec les mesures mentionnées plus haut, permettent une discussion approfondie des résultats obtenus. C'est pour cette raison que les conclusions exposées restent valables malgré les objections faites par M. Imelik.

M. Nikolaev. — Dans quelle mesure en faisant la détermination de l'activité catalytique M. Torkar a-t-il tenu compte de la décomposition thermique de l'eau oxygénée ?

M. Torkar. — La décomposition de l'eau oxygénée est appréciable à 60° C, même sans catalyseurs. Dans les expériences où un catalyseur a été employé, les corrections nécessaires ont été faites.

Mlle Falenski. — La grandeur du gradient de pression $(p_1 - p_2)/L$ influence-t-elle la valeur de la surface spécifique déterminée par la perméabilité aux gaz ? Les zones d'inaccessibilité des agglomérats aux gaz pourraient diminuer avec l'augmentation de la vitesse du gaz déplacé à travers la couche poreuse.

M. Torkar. — Dans le cas d'écoulement laminaire, la surface spécifique que l'on peut calculer à partir des expériences de perméabilité est indépendante du débit du gaz. On doit donc exécuter les mesures dans un domaine de gradient de pression $(p_1 - p_2)$ assurant l'écoulement laminaire. Cela est le cas aussi longtemps que le coefficient $Q/(p_1 - p_2)$ reste indépendant de la différence de pression.

TEXTURE DES CATALYSEURS ET PROPRIÉTÉS FERROMAGNÉTIQUES A TRÈS BASSE TEMPÉRATURE

par L. Weil (Grenoble)

I. Quelques propriétés des ferromagnétiques en grains fins.

Un ferromagnétique massif est subdivisé en domaines de Weiss où l'aimantation a des directions différentes ; à l'état désaimanté le moment résultant est nul ; l'action d'un champ magnétique fait croître certains domaines aux dépens d'autres moins favorablement orientés. Les dimensions des domaines varient avec la nature du matériau, allant d'une fraction de micron à quelques centimètres de diamètre. Ils sont séparés par des parois de Bloch où le vecteur aimantation tourne rapidement sur une distance de quelques dizaines ou quelques centaines d'angstrœms. Lorsqu'on subdivise la matière jusqu'à des dimensions de l'ordre de l'épaisseur de ces parois, on conçoit que les grains obtenus ne puissent plus être formés que d'un seul domaine (1).

La théorie, aujourd'hui amplement confirmée par l'expérience, montre qu'on a alors une poudre à champ coercitif H_c élevé, de quelques centaines à plus de 1.000 oersteds. Ceci se passe pour le nickel Sabatier et tous les métaux ou alliages obtenus par une technique analogue (fer, ferrocobalts, ferronickel) ou tout autre procédé de division, et pour les oxydes suffisamment fins. Si l'ordre de grandeur des dimensions est nécessairement de la centaine d'angstrœms pour le fer ou le nickel, il n'en est pas toujours ainsi. Pour les substances à grande anisotropie magnétocristalline, telles que MnBi, 6 Fe_2O_3 BaO,..., un diamètre de l'ordre du micron est déjà suffisant.

Pour des grains trop gros au sens des limites que nous venons de signaler, on observe des valeurs de H_c inférieures, variant en gros suivant une loi en $1/d$. Nous nous occuperons ici surtout de ce qui se passe pour des grains plus petits que la limite.

II. La rotation spontanée de l'aimantation.

En raison de l'agitation thermique l'aimantation d'un grain très fin peut tourner spontanément un peu à la manière des porteurs isolés d'un paramagnétique mais avec la différence que ces rotations ne sont pas instantanées, mais se produisent en moyenne au bout d'un temps d'autant plus long que le volume v de chaque grain est plus grand. Néel a montré (2) que le temps de relaxation moyen τ était donné par la formule :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{e\ H_c}{m} \left| 3\ G\ \lambda_s + D\ \mathfrak{J}_s^2 \right| \left[\frac{2\ v}{\pi G k T}\right]^{-\frac{1}{2}} \exp. - \frac{v\ H_c\ J_s}{2\ k\ T} \qquad (1)$$

où e et m sont charge et masse de l'électron, G le module de cisaillement, λ_s la magnétostriction à saturation, J_s l'aimantation à saturation et D une constante ayant à peu près la valeur 3.

Dans une expérience très brève, faite en un temps bien inférieur à τ on mesure la vraie valeur de l'aimantation rémanente et le champ coercitif H_c, mais si la durée de l'expérience devient plus grande que τ ou même seulement comparable à τ beaucoup de grains auront déjà subi un retournement spontané et on trouvera non seulement une rémanente plus faible, mais aussi un champ coercitif réduit. Après un temps assez long, on mesurerait $H_c = 0$ et $J_r = 0$.

Si nous avons affaire à une substance pour laquelle, en fonction de la température aucune des grandeurs intervenant dans la formule (1) ne varie notablement et que nous reprenons la mesure à une température inférieure, τ sera plus grand et on pourra mesurer, pour T assez petit, la vraie valeur de H_c et de l'aimantation rémanente dans une expérience durant quelques secondes.

Nous avons supposé jusqu'à présent que v était le même pour tous les grains. En pratique, il n'en est jamais ainsi et donc τ varie d'un grain à l'autre. On ne passe plus brutalement, en abaissant la température, d'un champ coercitif 0 à H_c et d'une rémanente 0 à J_r mais ce passage s'effectue progressivement. Si F_T est *la fraction pour laquelle τ est assez grand, par rapport à la durée de l'expérience à la température T*, on trouvera pour cette température une rémanente $J_r.F_T$ et un champ coercitif compris entre H_c et 0. Notons que le champ coercitif ne permet pas une détermination quantitative de

F_T. La formule (1) permet, moyennant une hypothèse relative à la valeur de τ (voir ci-dessous), de faire correspondre à chaque température T un volume v. La connaissance des F_T permet donc en définitive de faire une véritable granulométrie de la substance.

L'aimantation à saturation n'est pas en général affectée par les fluctuations et varie toujours peu avec la température. Les autres grandeurs, et tout particulièrement H_c, peuvent changer. L'interprétation des mesures, dans le cas général, s'en trouve un peu allongée mais la méthode de dépouillement reste la même.

III. Granulométrie d'un nickel Raney.

Les mesures ont été faites sur un nickel Raney préparé au laboratoire de M. le Professeur Heilmann. Nous avons déterminé [6] à diverses températures depuis 2° K jusqu'à l'ambiante le champ coercitif et le rapport de l'aimantation rémanente à la saturation (fig. 1).

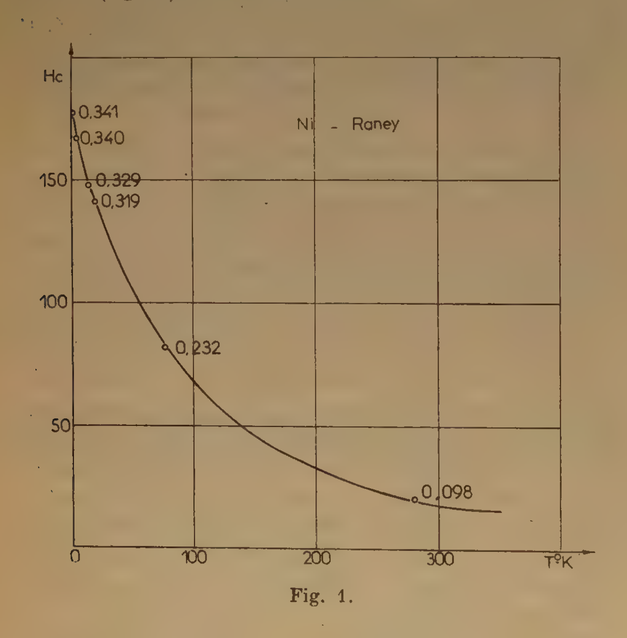


Fig. 1.

Pour les ferromagnétiques cubiques en général et pour le nickel réduit en particulier, en grains d'au moins quelques centaines d'angströms, ce rapport est égal à 0,5. La saturation se fait dans un champ assez fort (2.500 oe.) pour que les fluctuations n'aient pas de répercussion notable et que $\mathcal{J}_s$ reste donc constant. Le rapport J_r/J_s divisé par 0,5 constitue donc, à chaque température, la mesure de la proportion F_T de nickel *ayant une aimantation rémanente.*

Pour calculer les v correspondant aux diverses températures, nous fixons arbitrairement τ à 10 secondes. Dans le tableau ci-dessous sont rassemblées les valeurs de L, diamètres correspondants des particules supposées sphériques $v = \frac{\pi L^3}{6}$ et de F_T déduites des J_r/J_s entre parenthèses sur la figure 1.

T	2	4	14	20	77	286
L en Å	47,5	59,5	86	99	170	350
$10^2.F_T$	68,2	68,0	65,8	63,8	46,4	19,6

Nous avons admis que $G = 8.10^{11}$ et $\lambda_s = 4.10^{-5}$ dans tout l'intervalle de températures : nous avions vérifié antérieurement [4] que $\lambda_s = 4.10^{-5}$ à l'air liquide et un peu inférieur à température ordinaire. J_s reste constant approximativement à 500. Nous avons pris pour H_c les valeurs mesurées pour un échantillon de Ni réduit [5].

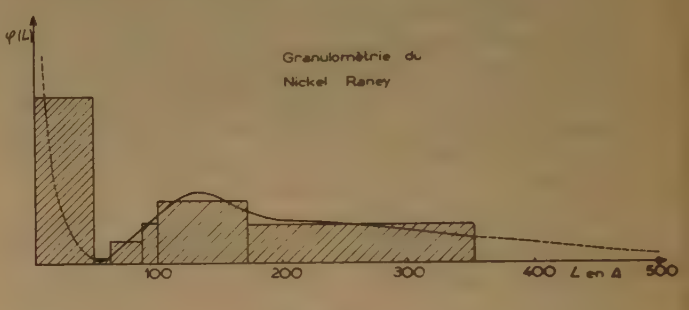


Fig. 2.

Nous avons reporté sur la figure 2 des rectangles hachurés d'aires proportionnelles aux fractions de diamètre compris entre les diverses valeurs de L du tableau. Leur hauteur est :

$$(F_T^i - F_T^j)/(L^i - L^j).$$

Leur périmètre supérieur est voisin de la courbe représentant la loi de répartition $\varphi(L)$, telle que $dm/m = \varphi(L)dL$.

La courbe tracée rend mieux compte de la granulométrie, sans prétendre, en particulier dans les parties pointillées, la donner exactement. On met ainsi en évidence l'existence, dans le nickel Raney de deux groupes de grains, les uns relativement gros, d'un diamètre le plus probable de 120 Å, les autres beaucoup plus fins, plus petits que 40 Å.

Remarquons tout d'abord que l'arbitraire du choix de la valeur de τ est sans répercussion notable sur le résultat de la granulométrie magnétique :

en remplaçant $\tau = 10$ secondes par $\tau = 1$ seconde, on ne modifie que de 3 % les valeurs de L, sauf celle à l'ambiante qui croîtrait de 6 %. La répartition obtenue est tout à fait en accord avec la dimension « moyenne » de 50 Å déterminée par BERTAUT (5) sur un diagramme DS ou celle de 46 Å déterminées par GUINIER par la diffusion centrale, également aux rayons X. Enfin, si des mesures n'ont pas été faites sur le nickel pour déterminer la dimension à laquelle les fluctuations se font sentir à l'ambiante, celles qui ont été effectuées pour le fer par BERTAUT (8) et confirmées ultérieurement (9) ont donné 160 Å ; tenant compte des valeurs différentes de H_c et J_s pour le nickel, ceci conduit pour celui-ci à une valeur de v 18 fois plus grande pour le même τ, soit à un diamètre critique de 410 Å, tout à fait compatible avec la valeur que nous avons calculée.

IV. Application à d'autres substances.

Nous avons étudié également le fer RANEY dont le champ coercitif n'est que de 9.6 oersteds avec une rémanente négligeable à température ordinaire (au lieu de $H_c = 900$ en l'absence de fluctuations) mais augmente quand on abaisse la température. On a signalé également (9) pour des fers obtenus à partir d'amalgame, un champ coercitif de 35 à l'ambiante mais atteignant 700 oersteds à l'hélium liquide, c'est-à-dire à peu de chose près, à très basse température, la valeur que nous trouvons à l'ambiante et à 4° K pour des fers de 300 Å de diamètre, c'est-à-dire sans fluctuations. Malheureusement, pour le fer, le fait que les oxydes sont magnétiques limite la portée d'une exploitation quantitative des mesures de quotient rémanente/saturation.

La méthode de granulométrie que nous avons décrite peut par contre être mise en œuvre pour le cobalt, les alliages cobalt-nickel et les oxydes ferromagnétiques dans tous les cas où une seule forme est stable ou une seule forme est magnétique.

BIBLIOGRAPHIE

(1) L. NÉEL. — *C. R. Acad. Sc.*, 1947, **224**, p. 1488.
(2) L. NÉEL. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **228**, p. 664.
(3) L. NÉEL. — *Rev. of Mod. Phys.*, 1953, **25**, p. 293.
(4) K. REICHEL. — Mesures inédites.
(5) L. WEIL. — *J. de Phys. Rad.*, 1951, **12**, p. 437.
(6) L. WEIL. — IIIrd *Int. Low Temperature Conference*, Houston, 1953.
(7) G. GUINIER. — *Ann. de Phys.*, 1939, **12**, p. 161.
(8) F. BERTAUT. — *C. R. Acad. Sc.*, 1948, **227**, p. 42.
(9) W. H. MEIKLEJOHN. — *Rev. of Mod. Phys.*, 1953, **25**, p. 302.

DISCUSSION

M. Broeder. — Il semble que la méthode que M. WEIL vient de décrire soit parfaitement applicable à des systèmes de particules bien séparées, mais ne doit-on pas s'attendre à des difficultés en ce qui concerne l'interprétation des résultats, s'il est possible que des ponts se forment entre les particules magnétiques ? Cela donne naissance à la formation des parois de BLOCH et par conséquent modifie les processus qui déterminent le champ coercitif.

M. Weil. — La théorie de NÉEL s'applique, même quand il y a des ponts, j'ai étudié ce problème dans une publication antérieure (*Rev. of Ind. Phys.*, 1953, **25**, p. 324).

M. Schwab. — Il est intéressant que ces résultats, relatifs au nickel RANEY, coïncident entièrement avec des études aux rayons X que nous avons faites il y a vingt-cinq ans. Nous avions trouvé que le nickel RANEY contient une partie cristallisée et une partie amorphe aux rayons X. Les catalyseurs les plus actifs sont ceux qui contiennent les plus grands cristaux et présentent le noircissement le plus intense du fond. Cela prouve que ce sont les particules les plus petites, mesurées par votre belle méthode, qui portent l'activité catalytique.

M. Epelboin. — M. WEIL a indiqué qu'en remplaçant dans sa méthode de granulométrie magnétique $\tau = 10$ secondes par $\tau = 1$ seconde, on augmente la valeur de L de 6 % à la température ambiante. Ne pourrait-on pas, dans certains cas, remplacer les variations de température par celles de τ, en mesurant Hc dans un intervalle de temps variable entre 10 s et 10^{-7} s par exemple ? On pourrait utiliser à cet effet des tubes cathodiques ou des thyratrons, comme on le fait en électrochimie dans les mesures de surtension aux électrodes pour déterminer la durée de vie de la couche adsorbée au cours de l'électrolyse.

M. Weil. — Oui, on a fait des mesures de traînage et étudié soit par chauffage, soit par compression, l'effet de la dimension du grain.

M. Grund. — La forme des particules joue-t-elle un rôle ?

M. Weil. — La forme des particules agit, en principe, sur H dans la formule qui donne le temps de relaxation ; en pratique, les variations de H restant peu importantes.

M. Imelik. — Etant donné le grand intérêt que présente la méthode de détermination de la taille des particules par les propriétés ferromagnétiques à très basse température, il serait important d'en assurer l'exactitude par confrontation des résultats obtenus avec ceux d'autres méthodes d'étude de la texture. Il est toutefois souhaitable que l'on ne se contente pas de comparer les données de la littérature avec les résultats obtenus ; la mise en œuvre simultanée de nombreuses méthodes d'étude de texture sur un *même* échantillon semble être nécessaire.

En ce qui concerne les particules de quelques dizaines à quelques centaines d'angströms de diamètre, il serait probablement possible, en tenant compte des progrès réalisés ces dernières années, de vérifier les données fournies par la méthode proposée par M. WEIL par la diffusion des rayons X aux petits angles.

M. Letort. — M. WEIL a-t-il une interprétation qui expliquerait que, d'après ses résultats, les grains de nickel RANEY se répartissent en gros en deux paquets : un paquet de grains relativement gros et un paquet de « fines » ?

M. Weil. — L'explication est sans doute à rechercher dans la structure de l'alliage de base ; il serait intéressant de faire, par la méthode magnétique, une granulométrie du nickel Raney obtenu avec des alliages de base diversement traités.

M. Michel. — Il est logique de penser qu'il faut faire intervenir la structure de l'alliage aluminium-nickel, dont provient le nickel Raney, pour interpréter les courbes de répartition des grains en fonction du diamètre. Les conditions thermiques de préparation de l'alliage, le rythme du refroidissement peuvent conduire à des répartitions différentes du nickel dans l'alliage aluminium-nickel.

M. Duval. — N'a-t-on pas affirmé antérieurement qu'il était nécessaire que le nickel de Raney conserve encore un certain pourcentage d'aluminium pour avoir une bonne activité catalytique ?

M. Schwab. — Je pense personnellement qu'il n'y a pas de preuves définitives pour le rôle positif du résidu d'aluminium dans les catalyseurs de nickel Raney.

M. Natta. — A-t-on examiné des échantillons de nickel Raney préparés à partir des mêmes alliages, mais à diverses températures d'attaque ? L'activité catalytique dépend sensiblement de la température à laquelle a été effectuée l'attaque par la soude.

M. Weil. — Aucune étude systématique de nickel Raney n'a été faite.

M. Michel. — Il est bien certain qu'il y a pas « un » nickel, mais « des » nickel Raney, qui diffèrent par la grosseur des grains ; les courbes thermomagnétiques permettent de l'établir qualitativement.

M. D'Or. — L'allure de la courbe de répartition obtenue par M. Weil suggère l'existence de deux types de cristaux, par exemple des cristaux d'alliage nickel-aluminium d'assez grande dimension et des cristaux de nickel, ou de nickel à peu près pur, correspondant à des ségrégations de nickel existant dans l'alliage massif avant traitement par la soude.

M. Weil. — Seule une étude magnétique, menée de front avec une étude aux rayons X de l'alliage de base, permettrait de donner une réponse sûre.

REMARQUES SUR L'ÉTUDE MAGNÉTIQUE DE SYSTÈMES DISPERSÉS

par M. J. AMIEL, Mme G. RODIER et M. G. RODIER
(Faculté des Sciences, P. C. B., Paris)

SOMMAIRE

On a étudié les phénomènes de dilution magnétique présentés par divers échantillons d'alumine (alumine cristallisée, alumine γ de Selwood, alumine amorphe obtenue à partir du méthylate d'aluminium), de gels de silice amorphes (préparés par la méthode d'Imelik et Carteret) et d'oxyde de titane amorphe, imprégnés au préalable avec des solutions de nitrate de manganèse, puis calcinés à 200°C. pour transformer ce nitrate en bioxyde.

L'interprétation théorique des résultats fait intervenir l'effet Stark cristallin dont une théorie classique a été faite dès 1932 par Van Vleck. Cette idée a été reprise récemment par Selwood à propos de verres au nickel ou au cobalt.

De nombreux chercheurs ont étudié avec soin les propriétés magnétiques de substances douées d'une certaine activité catalytique. Mais, en général, les études les plus poussées concernent essentiellement des catalyseurs ferromagnétiques, ou des masses de contact dont un constituant au moins est ferromagnétique. Nous nous intéressons plus particulièrement à des produits diamagnétiques ou paramagnétiques, doués d'activité catalytique.

Dans une série de mémoires, P. W. SELWOOD et ses collaborateurs avaient étudié des phénomènes de dilution magnétique présentés par des oxydes de différents métaux de transition, dispersés sur des supports diamagnétiques de surface spécifique élevée ; il s'agissait, en général, d'alumine dite γ. Nous rappellerons très brièvement la méthode employée.

On imprègne des échantillons identiques d'alumine γ à l'aide de solutions de nitrates de nickel, chrome, manganèse, etc. Après un certain temps de contact, le mélange est filtré, essoré ; le solide est séché, puis subit une calcination ménagée, dans des conditions telles que l'on obtiendrait, à partir du nitrate seul, un oxyde bien défini. Des solutions de molarité différente permettent de faire varier la teneur en métal du produit obtenu. On trace alors la courbe donnant à une température donnée, la susceptibilité spécifique du métal déposé. Cette courbe a été appelée par SELWOOD : isotherme de susceptibilité. Elle met en évidence, dans presque tous les cas, un net accroissement de susceptibilité vers les basses concentrations en métal. Le point, assez mal défini d'ailleurs, à partir duquel la susceptibilité augmente brusquement, est nommé : « point 1 ». Nous adopterons cette dénomination.

Par ce procédé, SELWOOD a pu obtenir de nombreuses précisions sur la structure des oxydes ainsi déposés à la surface de l'alumine. De plus, il a mis en évidence des cas typiques d'épitaxie et d' « induction de valence » entre le support et l'oxyde déposé. Si la théorie qu'il expose, ainsi que le mode de calcul des moments magnétiques, paraissent sans doute critiquables, nous avons néanmoins pensé que les isothermes de susceptibilité pouvaient donner des renseignements sur la texture même des supports utilisés.

Nous avons donc utilisé uniquement des solutions de nitrate de manganèse pour nos imprégnations, et les calcinations ont été opérées à une température ne dépassant pas 200° C, ce qui, à partir de nitrate de manganèse pur, conduit à l'oxyde MnO_2 quadratique (pyrolusite). Il importe cependant de préciser que, malgré toutes les précautions prises pour éviter d'altérer la structure et la texture du support, on ne peut être assuré que l'imprégnation, le séchage et la calcination ne modifient pas considérablement les substances utilisées. C'est pour cette raison qu'il est impossible de donner des résultats généraux concernant par exemple les relations entre l'aspect des isothermes de susceptibilité et des isothermes B.E.T., ou encore des courbes de diffusion centrale. Pour chaque application, il est indispensable de vérifier que la méthode ne conduit pas à un frittage ou une dévitrification inacceptables.

Cas de l'alumine.

Les résultats donnés ici ont été obtenus avec trois échantillons d'alumine de propriétés différentes. L'alumine A est bien cristallisée, très peu active, de surface voisine de la surface géométrique des grains. L'alumine B est l'alumine γ de SELWOOD. L'alumine C est une alumine amorphe préparée à partir de méthylate d'aluminium suivant une méthode décrite récemment par S. TEICHNER.

Les pH des suspensions dans l'eau de ces trois échantillons étaient pratiquement identiques. Les isothermes de susceptibilité relatives à ces trois échantillons mettent en évidence, d'une façon très nette, des points « 1 », au voisinage de 2 % de manganèse (alumine A), de 19 % (alumine B), et de 16 % (alumine C). Pour des teneurs en manganèse

beaucoup plus élevées, la susceptibilité atomique du manganèse tend à se rapprocher de la susceptibilité de Mn dans l'oxyde MnO_2 stoechiométrique, ce qui est logique.

On constate donc, dans l'ensemble, un déplacement du point « 1 » vers la droite à mesure que la surface spécifique augmente ; mais l'abscisse de « 1 » est loin d'être proportionnelle à la surface spécifique de l'échantillon. En effet, si la surface de A était faible, B avait une surface de l'ordre de 200 m² par gramme et C une surface de 270 m² par gramme environ.

L'état d'oxydation du manganèse, défini conventionnellement comme le faisait SELWOOD, passe de 3, au début de la courbe, à 4, valeur atteinte après le point « 1 », et ceci dans les trois cas. D'autre part, il n'est à notre avis pas possible de calculer

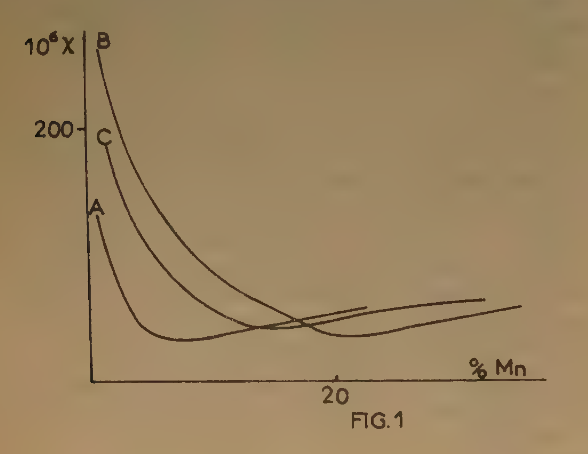


FIG. 1

la constante de WEISS du manganèse ainsi déposé à la surface de l'alumine, la loi de CURIE-WEISS n'étant pas, en général, suivie avec une approximation suffisante. Dans ces conditions, on ne peut plus déterminer le moment magnétique du manganèse comme le faisait SELWOOD, puisque les propriétés magnétiques ne permettent pas une définition correcte de la constante de WEISS.

Cependant, les propriétés des produits obtenus par imprégnation de C à l'aide de solutions suffisamment diluées suivent beaucoup mieux la loi de CURIE-WEISS ; l'expression habituelle :

$$\mu = 2{,}84 \sqrt{\chi_A \ (T + \Delta)}$$

où μ est le moment magnétique en magnétons de BOHR, χ_A la susceptibilité atomique, Δ la constante de WEISS, T la température absolue, conduit alors à un moment de l'ordre de 5 (pour Mn^{+++}, on aurait 4,8).

Ce résultat confirme donc, dans la mesure où on peut le considérer comme valable, le résultat de l'analyse chimique conduisant à admettre un état d'oxydation + 3 pour le manganèse, aux faibles concentrations.

Nous avons étudié la décomposition de solutions étendues d'eau oxygénée par les échantillons ainsi imprégnés. Les inverses des temps de demi-décomposition, dont nous nous servons pour définir l'activité de ces échantillons, se répartissent comme les abscisses des points « 1 » et non pas comme les surfaces spécifiques des alumines ayant servi à l'imprégnation. Mais comme nous l'avons fait remarquer plus haut, le traitement d'imprégnation et de calcination ménagée peut altérer considérablement la texture des supports. Il faut remarquer toutefois que, après un certain nombre de cycles de réactions (décomposition d'eau oxygénée, séchage, nouvelle calcination), ces produits présentent une certaine « fatigue », se traduisant par un temps de demi-décomposition augmenté. En même temps, le point « 1 » se déplace vers les faibles concentrations en manganèse.

Cas de la silice et de l'oxyde de titane.

Dans le cas précédent, nous connaissions des valeurs au moins approchées, des surfaces spécifiques des supports ; mais nous ignorions la dimension des pores de l'alumine. De plus, l'interprétation des mesures magnétiques était compliquée par le fait que s'il existait un phénomène d'induction de valence, ce qui semble bien prouvé, il conduisait à amener le manganèse à la valence + 3, aux faibles concentrations. Il nous semblait donc nécessaire d'étudier un cas où l'on disposerait d'un support, non cristallisé, tel que TiO_2 ou SiO_2.

Nous avons préparé des supports de silice amorphes suivant la méthode mise au point par B. IMELIK et Y. CARTERET : addition de formol à une solution de silicate de sodium. On sait que l'on peut obtenir des gels de texture très différente en faisant varier la concentration en silicate de sodium, la concentration en formol restant constante. Cette méthode donne des résultats reproductibles.

Les courbes données dans les figures 2 et 3 concernent deux gels, de types analogues aux types A et F suivant la dénomination des auteurs cités plus haut. Des gels analogues à B donnent des isothermes se rapprochant des courbes de la figure 2.

L'isotherme de susceptibilité de la figure 2 est du type classique ; on observe un point « 1 » accentué, particulièrement marqué sur la courbe relative aux mesures à basse température. Au contraire, les isothermes de la figure 3 montrent l'existence de deux points « 1 », et d'un maximum intermédiaire nettement accusé. Ces résultats sont reproductibles dans les conditions où nous opérons.

Or, on sait que les gels de type A possèdent une structure microporeuse, dans laquelle la distribution des pores est très homogène. D'après IMELIK et Y. CARTERET, le rayon moyen des pores est de l'ordre de 30 Å. Au contraire, les courbes de répartition des pores de gels de type F mettent en évidence la grande diversité de taille des pores ; les pores de petite taille sont les plus nombreux, mais la plus grande partie de la porosité provient des pores de taille supérieure à 50 Å. La taille des pores joue évidemment un grand rôle dans la disposition des isothermes de susceptibilité, par suite de l'encombrement des atomes de manganèse et d'oxygène. Mais on ne peut pas tirer de l'isotherme de susceptibilité obtenue des résultats probants concernant la taille des pores car, ainsi que l'ont fait remarquer M. PRETTRE, B. IMELIK, S. TEICHNER, Y. CARTERET, les gels de type F possèdent une texture très peu rigide, facilement modifiée par les traitements qu'on leur fait subir. Il suffit (B. IMELIK et Y. CARTERET) de les plonger dans l'eau et de les sécher ensuite pour modifier leur caractéristique de diffusion centrale ; et le traitement d'imprégnation est beaucoup plus brutal.

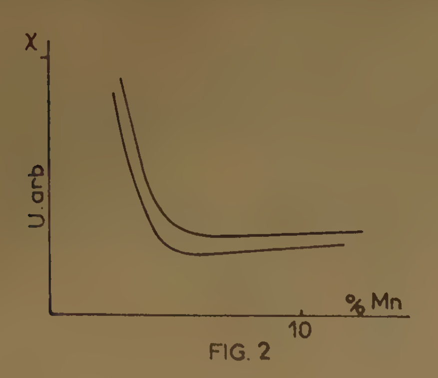


FIG. 2

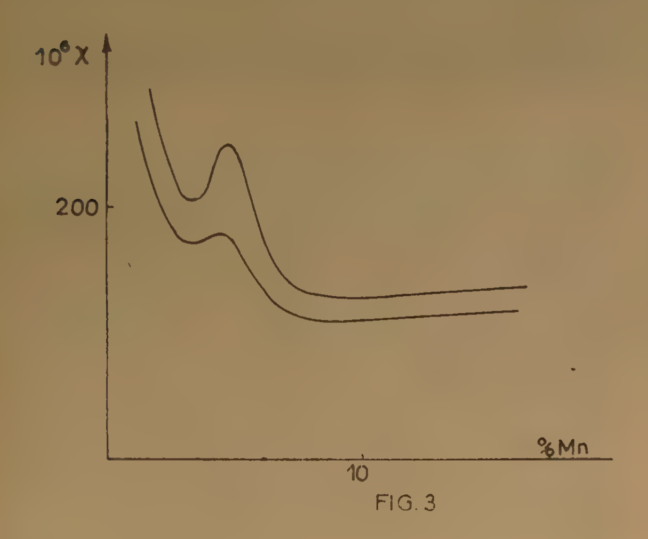


FIG. 3

D'autre part, ces variations considérables de susceptibilité magnétique ne sont pas dues à un changement de l'état d'oxydation du manganèse qui, à la précision des analyses, reste toujours à l'état de Mn^{4+}. On aurait donc dû obtenir, si les hypothèses de P. W. SELWOOD s'étaient vérifiées dans ce cas, des isothermes du type chrome-alumine ne montrant pas de point « 1 ».

En fait, un essai analogue, effectué à l'aide de rutile et d'oxyde de titane amorphe, a donné pour le rutile des isothermes de type chrome-alumine, et pour l'oxyde amorphe, des isothermes de type manganèse-alumine.

Il paraît donc impossible d'admettre complètement les hypothèses émises dès 1949 par P. W. SELWOOD, et qui semblent valables pour des atomes ou des ions dans un état S. Or, ce n'est pas le cas pour les ions Mn^{+++} et Mn^{++++}, qui se trouvent respectivement dans des états $^5D_0$ et $^4F_{3/2}$. Il nous paraît plus logique d'étendre aux systèmes d'oxydes déposés sur des supports amorphes ou présentant des défauts notables de structure, les idées classiques émises en 1932 par VAN VLECK, et reprises d'ailleurs récemment par SELWOOD lui-même et certains de ses collaborateurs, pour rendre compte des propriétés magnétiques de certains verres au nickel ou au cobalt. La susceptibilité anormale du manganèse dans ces systèmes serait due à un effet STARK cristallin. BETHE, puis PENNEY et SCHLAPP, avaient calculé le dédoublement des niveaux d'énergie produit dans des champs internes de symétrie différents. Le cas actuel n'est pas le même, puisque nous déposons des atomes sur un support, d'une manière totalement asymétrique, au moins au début de l'isotherme.

Néanmoins, avec des supports mal cristallisés, le problème n'est pas sans présenter certaines analogies avec l'étude des verres ; on a récemment (Mlle VATTERONI) obtenu des échantillons de zircone imprégnés de manganèse, d'une coloration nettement violette. Ces résultats sont à rapprocher de ceux que l'on obtient avec des verres au manganèse qui dans certaines conditions, sont également violets.

DISCUSSION

M. Brenet. — A la suite de cette communication, je voudrais signaler trois points :

1) Il est peu probable que la transformation du nitrate de manganèse en présence d'alumine donne du bioxyde de manga-

nèse de structure pyrolusite. Il ne faut pas, en effet, négliger par exemple des réactions possibles entre phases solides même à 200° C, température de transformation normale du nitrate, d'autant qu'il est bien connu que de telles réactions entre phases solides peuvent être favorisées par la présence de l'eau, même à l'état de traces. De telles réactions pourraient résulter par exemple des insertions d'ions aluminium dans le réseau du bioxyde ou pseudo-bioxyde qui tend à se former à partir du nitrate. Ces faits sont très importants et je tiens à bien les souligner, car il faudrait en tenir compte dans les interprétations des résultats expérimentaux portant sur les états de valence du manganèse.

2) Du point de vue cristallographique, il est difficilement concevable que l'on ait des ions Mn^{3+}. On doit, d'après les connaissances actuelles des cristallographes, penser à des ions Mn^{2+} et Mn^{4+} en proportion relative plus ou moins bien définie. Dès lors, les susceptibilités mesurées ne représenteraient qu'une sorte de valeur moyenne entre les susceptibilités de Mn^{2+} et Mn^{4+}. Cela rend encore plus délicats des calculs sur les valeurs des moments. Il est possible toutefois que, pour un certain taux d'imprégnation du support, les rapports des ions Mn^{4+} et Mn^{2+} soient tels que tout se passe comme si l'on était en présence de Mn^{3+}.

3) L'appui de l'analyse chimique pour confirmer la présence d'ions Mn^{3+} dans la phase solide, n'est pas très sûr, car il me paraît que l'on a souvent contesté le droit que l'on peut avoir de déduire, de la possibilité d'un état de valence décelé en solution, l'existence de ce même état de valence en phase solide. D'ailleurs dans les cas de Mn^{3+}, je pose la question de l'existence de cet ion même en solution, sauf dans des conditions très particulières.

M. Amiel. — En effet, les sels de manganèse trivalents sont peu stables en solution aqueuse et même à l'état solide, sauf lorsqu'ils sont engagés dans la formation de divers complexes. Il est exact, comme l'a souligné M. Brenet, que ces composés manganiques n'ont une stabilité appréciable en milieu liquide que si celui-ci est très acide, acides sulfurique ou phosphorique assez concentrés par exemple ; mais ces milieux sont également aptes à favoriser la formation d'ions complexes. Des études systématiques sur la chimie et le comportement magnétochimique de divers sels et complexes manganiques viennent d'être entreprises sous ma direction.

M. Brenet. — D'après un travail non encore publié, il a été possible de préciser que même en solution, l'ion Mn^{3+} ne serait stable que pour des *ph* très acides supérieurs à — 1. Evidemment, ces précisions sont basées sur la thermodynamique et supposent que l'on est en présence d'équilibres réversibles. La non-réversibilité peut, sans aucun doute, modifier les conditions réelles de stabilité de l'ion Mn^{3+}, mais les prévisions théoriques faites ont cependant une valeur indicative non négligeable.

M. Rodier. — 1) Les cristallographies n'admettent, en général, pas l'existence du manganèse trivalent à l'état solide et pensent que les dosages des chimistes peuvent s'interpréter en supposant un équilibre entre MnO et MnO_2, équilibre sur lequel on ne possède d'ailleurs pas, à ma connaissance, de données bien précises.

Néanmoins, il faut remarquer que dans le cas de l'alumine (C), l'état de désordre est tel que les arguments d'encombrement, avancés en particulier par certains cristallographes, ne sont peut-être pas suffisamment convaincants. D'autre part, ainsi qu'il a été précisé dans le mémoire, il se trouve que le produit en question suit avec une bonne approximation la loi de Weiss, et que le moment calculé est voisin du moment théorique de Mn^{3+}. Il semble difficile de négliger cet aspect du raisonnement, que l'hypothèse d'un équilibre entre MnO et MnO_2 n'explique pas. Des mesures sont en cours pour préciser le comportement de ces substances à basse température.

2) Il est bien évident que, dans la plupart des cas examinés dans le mémoire, il doit exister soit des solutions solides, soit des combinaisons chimiques, entre le support et l'oxyde déposé. Mais les courbes des figures 1, 2 et 3 sont des courbes expérimentales, bien reproductibles, qu'il faut bien admettre, quelle que soit l'interprétation qu'on leur donne.

Enfin, le but de ce mémoire n'est pas de donner une explication complète des résultats obtenus, mais d'attirer l'attention sur le danger qu'il y aurait à interpréter des données magnétiques isolées sur des systèmes dispersés, comme certains auteurs ont parfois tenté de le faire.

M. Brenet. — Du manganèse en sites tétraédriques paraît cependant difficile à admettre du point de vue cristallographique, dans l'état actuel des connaissances.

M. Letort. — J'attire l'attention sur les travaux de Fyfe, dont la première publication a paru dans *Nature* vers 1948. Cet auteur s'est précisément proposé de reconnaître l'existence de Mn^{3+} dans des solides naturels ou synthétiques du manganèse.

M. Rodier. — J'ai effectué une étude de verres au manganèse de formule du type 4 SiO_2, M_2O, $xMnO\alpha$, M étant un alcalin, et il semble bien que, pour certains de ces verres, une partie au moins du manganèse se trouve en site tétraédrique. Une partie de ces résultats est actuellement en cours de publication (Congrès de l'A.F.A.S., 1954).

MESURE DES DIFFÉRENTES FORMES D'ACIDITÉ DES GELS CATALYTIQUES

par Yves TRAMBOUZE, L. de MOURGUES et M. PERRIN
(Laboratoire de Chimie Industrielle, Faculté des Sciences, Lyon)

SOMMAIRE

Différentes méthodes ont été mises au point pour caractériser et doser acidité protonique et acidité de Lewis des gels doués d'activité catalytique.

L'influence de la composition chimique initiale du gel et celle de traitements thermiques sur l'importance relative de ces acidités ont été examinées en même temps que l'évolution simultanée des textures et les transformations chimiques.

Les premiers catalyseurs utilisés dans le cracking catalytique de certaines fractions de pétrole brut furent des terres naturelles « activées ». Celles-ci sont essentiellement constituées par un réseau complexe formé de silice et d'alumine dans lequel se sont produites certaines substitutions isomorphes dues à des ions Fe^{3+}, Al^{3+} ou Mg^{2+}. Ces substitutions créent des excédents de charges qui sont neutralisés par des ions alcalins ou alcalino-terreux échangeables ([1]). L'activation de ces produits consiste en un traitement acide plus ou moins brutal qui élimine totalement les ions Fe^{3+} et une partie des ions Al^{3+} ([2]).

Depuis, de nombreux chercheurs ont essayé de synthétiser un solide identique doué du maximum d'activité catalytique. Ces efforts aboutirent à la préparation de gels mixtes silice-alumine aujourd'hui universellement employés. Cependant, la question de l'activité catalytique n'était pas pour autant résolue et si, par analogie avec d'autres catalyses concernant les hydrocarbures, on admettait que l'acidité était à l'origine de l'activité, cela était loin d'être démontré. Quelques chercheurs s'attaquèrent, il y a à peine une dizaine d'années, à l'étude des propriétés physico-chimiques des gels, et une mise au point publiée par Oblad et ses collaborateurs ([3]) résume fort bien l'ensemble des connaissances acquises et des hypothèses formulées jusqu'en 1951.

A cette époque, divers travaux avaient montré qu'il y a une relation étroite entre l'activité catalytique des gels mixtes et leur acidité, mais il subsistait une certaine divergence quant à la structure du gel et à la forme d'acidité qu'il fallait considérer. Pour Thomas ([4]), le catalyseur synthétique est constitué par un réseau tridimensionnel de silice avec, en certains points, remplacement isomorphe de Si^{4+} par Al^{3+}. Une telle substitution crée un excédent de charge négative qui est neutralisé par un cation. Par conséquent, la structure du gel mixte serait sensiblement identique à celle des terres et l'on aurait encore affaire ici à un acide alumino-silicique du type Bronsted et doué de propriétés zéolitiques.

Par contre, Oblad ([5]) ainsi que Tamèle ([6]), s'ils admettent la présence à l'origine d'un acide protonique, estiment que le gel sec ou calciné ne peut avoir conservé ses protons. Il serait alors formé d'un mélange de particules d'alumine gamma et de silice, le silicium et l'aluminium en position terminale se partageant l'oxygène entre eux. D'après Oblad, les ions aluminium situés à l'interface seraient tricoordinés, ce qui correspondrait à la présence de l'anhydride de l'acide $HAlO_2$, c'est-à-dire à un acide du type Lewis, sans association de protons. Pour Oblad et Tamèle donc, il n'y a pas possibilité d'existence à 500 °C de l'acide protonique suggéré par Thomas, mais présence d'un « acide en puissance », c'est-à-dire d'une structure particulière telle qu'elle se comporte comme un acide seulement en présence d'une base. Dans ce cas, l'alumine acquiert une coordinance relativement stable de 4 (coordinance induite).

Les mesures d'acidité ont été effectuées par des méthodes très différentes selon les hypothèses admises par les différents chercheurs. C'est ainsi que Thomas dose ce qu'il considère être un acide protonique par la soude, méthode qualifiée de dangereuse par Oblad et Tamèle qui supposent que les ions OH^- peuvent modifier la structure du gel et créer une « acidité » qui n'existait pas auparavant. Pour éviter cet inconvénient, ces auteurs opèrent soit en milieux non aqueux avec des indicateurs adsorbés, soit en phase gazeuse avec des bases organiques dont ils estiment l'adsorption chimique.

Quant aux théories sur le mécanisme du cracking, si elles reposent toutes sur l'action de « plages acides » du catalyseur avec formation d'ions carboniums, elles diffèrent dans le détail selon le type d'acidité considéré. Greensfolder, Voge et Good ([7]) ainsi que Thomas (*l. c.*) font intervenir le proton dans la formation d'ions carboniums à partir des oléfines

$$\begin{array}{ccccc} & C & & C & \\ & | & & | & \\ C - & C & - C - & C & = C + HA \\ & | & & & \\ & C & & & \end{array} \rightarrow \begin{array}{ccccc} & C & & C & \\ & | & & | & \\ C - & C & - C - & C & - C + A^- \\ & | & & + & \\ & C & & & \end{array}$$

alors que Oblad (*l. c.*) suppose la formation d'un complexe : réactif-eau du gel-aluminium tricoordiné, dans lequel l'aluminium devient tétracoordiné :

$$R = + (H_2O) + \left[\begin{array}{c} O \\ | \\ Al - O - Si - \\ | \\ O \end{array} \right] \leftrightarrows R^+ \left[\begin{array}{c} O \\ | \\ - O - Al - O - Si - \\ | \end{array} \right]^{-}$$

Autrement dit, l'aluminium ne devient acide que sous l'influence du substrat. Cependant, pour expliquer le cracking des paraffines, Oblad et plus tard Gladrow, Krebs et Kumberlin ([8]) sont obligés de faire intervenir la notion pure et simple d'acide de Lewis agissant en accepteur de paire d'électrons. Oblad (*l. c.*) donne le schéma suivant :

$$R\ H + \left[\begin{array}{c} O \\ | \\ Al - O - Si \\ | \\ O \end{array} \right] \leftrightarrows R^+ \left[\begin{array}{c} O \\ | \\ H : Al - O - Si \\ | \\ O \end{array} \right]^{-}$$

D'après la mise au point de Ballod et Toptchieva ([8]) l'école russe, à la suite de travaux antérieurs à ceux de Thomas, admet les mêmes hypothèses que ce dernier auteur. Signalons cependant que, en accord avec l'école de Zelinskii, les chercheurs russes font également état de la distance séparant les atomes superficiels actifs du catalyseur.

D'une façon générale, toutes les hypothèses formulées sur le cracking catalytique font intervenir, outre l'ion carbonium, l'échange d'hydrogène. De nombreuses expériences démontrent la réalité de ces réactions d'échange, entre autres les plus récentes effectuées par Blue ([10]) ainsi que par Haldeman ([11]) avec l'isobutane et D_2O.

Nous verrons plus loin qu'à la suite de nos travaux sur les acidités et de ceux d'autres auteurs sur le mécanisme catalytique, il est possible de formuler une hypothèse conciliant les deux principaux points de vue en présence.

Mesures des acidités.

Nous sommes partis du principe que, même aux températures de cracking, le catalyseur pouvait posséder à la fois une acidité protonique et une acidité type Lewis. Les méthodes proposées jusqu'alors pour doser ces différentes formes d'acidité étant soit sujettes à caution, soit laborieuses et imprécises, nous avons été amenés à mettre au point des techniques permettant de caractériser et de mesurer sans ambiguïté l'acidité Bronsted et l'acidité Lewis.

1° *Mesure de l'acidité protonique.* — Afin d'éviter toute action des ions OH^- sur les ponts d'oxygène reliant les atomes superficiels d'aluminium et de silicium, nous avons adapté la méthode d'échange décrite par Maehl ([12]) pour mesurer l'acidité des terres.

Nous opérons de la façon suivante ([13]). En fin de précipitation, le gel mixte est soigneusement lavé jusqu'à disparition totale des cations et des anions dans les eaux de lavage. Nous obtenons ainsi un gel qui ne contient que du sodium combiné qui est dosé à l'acétate d'uranyle. Après séchage ou calcination à poids contant, 5 g du catalyseur sont agités pendant une demi-heure avec 100 cc. d'une solution d'acide acétique normale et la même opération est répétée deux fois avec de l'acide neuf. On lave à l'eau distillée et recueille soigneusement les trois portions d'acide qui ont servi à l'échange, et les eaux de lavage. Dans le liquide obtenu, on dose le sodium échangé.

500 mg du gel acide sont agités pendant une heure à la température ordinaire avec 50 cc. d'une solution normale d'acétate d'ammonium amenée à pH 7,0 ; un même volume d'acétate d'ammonium sans catalyseur est traité de la même façon. Après centrifugation, les différences de potentiel qui existent entre une électrode de verre et une électrode au calomel plongées dans la solution ayant servi à l'échange et dans la solution témoin, sont mesurées à l'aide d'un potentiomètre Leeds et Northrup. Le potentiel de la solution témoin est ramené à la même valeur que le potentiel de la solution d'échange en ajoutant une solution d'acide acétique décinormale. Chaque centimètre cube ajouté correspond à 0,2 milliéquivalent d'hydrogène échangé par gramme de catalyseur. Le gel ammonié obtenu par cet échange peut encore être chauffé dans un courant d'azote qui entraîne l'ammoniac dans de l'acide sulfurique dosé que l'on titre en retour. Ainsi, le dosage du sodium initial, le dosage du sodium échangé, la mesure de forces électromotrices et le titrage de l'ammoniac fournissent quatre valeurs de l'acidité protonique qui doivent être sensiblement identiques.

2° *Caractérisation et dosage de l'acidité de Lewis.* —La méthode que nous avons employée est celle mise au point à cet effet par l'un de nous ([14]). Le catalyseur est d'abord chauffé à poids constant à

la température choisie. Après refroidissement en atmosphère sèche, quelques grammes sont mis en suspension dans du benzène rigoureusement anhydre placé dans un vase de Dewar où plongent un agitateur, un thermomètre différentiel au centième de degré et le bec d'une burette. L'ensemble de l'appareillage est soigneusement calorifugé, puis l'agitateur est mis en route. Lorsque l'équilibre thermique est atteint, on ajoute un centimètre cube de la base en solution benzénique normale contenue dans la burette et au bout d'une minute, on lit l'élévation de température et rajoute à nouveau un centimètre cube, etc... De ce fait, toutes les minutes on fait une lecture et on ajoute un centimètre cube de base. Les variations de température sont ensuite portées sur un diagramme en fonction des volumes ajoutés ; on obtient ainsi deux portions de courbes qui sont sensiblement des segments de droite et qui se coupent en un point qui est le point d'équivalence. Le volume de base normale nécessaire pour atteindre ce point, exprimé en centimètres cubes, donne directement l'acidité de Lewis en milliéquivalents. Pour éviter toute ambiguïté, les bases que nous avons choisies sont caractéristiques du type Lewis ; ce sont le dioxane et l'acétate d'éthyle.

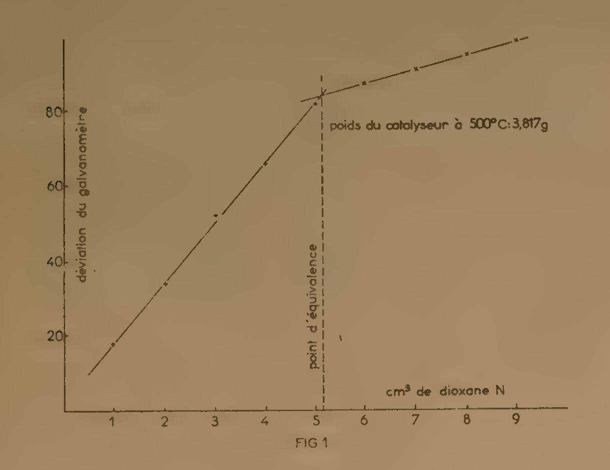


FIG 1

Un perfectionnement de la méthode a été réalisé en remplaçant le vase de Dewar unique par deux vases de Dewar. Dans le deuxième on verse une quantité de benzène identique à celle contenant le gel en suspension placé dans le premier Dewar. La soudure chaude d'un couple, plonge dans le milieu réactionnel et la soudure froide dans le benzène seul. Les variations de température se traduisent par le déplacement du spot d'un galvanomètre sur une règle graduée. On opère comme précédemment, mais on porte en ordonnées les divisions de la règle.

La figure 1 est relative au dosage de l'acidité de Lewis d'un gel dont le rapport $Al_2O_3/(Al_2O_3 + SiO_2) = 0,24$.

Résultats expérimentaux.

Les gels mixtes que nous avons étudiés ont été préparés en ajoutant une solution de chlorure d'aluminium cristallisé à 16 g par litre d'Al_2O_3 à une solution de métasilicate de sodium (SiO_3Na_2, 9 H_2O) contenant 48,6 g par litre de SiO_2. Le pH est maintenu à la valeur désirée (7,0) par addition d'acide chlorhydrique. Le catalyseur obtenu est soigneusement lavé, puis séché à l'étuve à 110° avant de subir les différents traitements d'échange.

Nous avons ainsi préparé toute une série de gels dont la teneur pondérale en alumine exprimée en $Al_2O_3/(Al_2O_3 + SiO_2)$ varie de 0.08 à 0,50 environ. Les premiers résultats obtenus [13] sont résumés dans le tableau I.

Tableau I

$Al_2O_3/(Al_2O_3 + SiO_2)$	0,108	0,162	0,190	0,247	0,300	0,413
1/2 Na_2O dosé (m. éq./g)	1,6	2,05	2,43	2,35	2,07	1,10
Na^+ échangé (m. éq./g)	1,6	2,0	2,40	2,3	2,1	1,0
NH_4 échangé (m. éq./g)	1,5	2,0	2,1	2,3	2,0	1,0
Acidité protonique à 20° (m. éq./g)	1,34	1,75	1,7	1,9		1,0
Acidité de Lewis à 600° (m. éq./g)	1,5	1,7	1,7	1,9	1,9	0,8
Surface spécifique m²/g	385	295	295	215	230	218

En première approximation ces résultats permettent de conclure que l'acidité protonique mesurée du gel non chauffé (séché à la température ambiante après échange) est sensiblement égale à la teneur en sodium du catalyseur, ce qui se vérifie par le dosage du sodium et de l'ammonium échangés. Il suffit donc, en principe, de doser l'ion alcalin dans le gel mixte bien lavé pour avoir immédiatement l'acidité protonique initiale.

Le catalyseur calciné *présente effectivement une acidité du type Lewis* dont la valeur est sensiblement égale à l'acidité protonique initiale. Donc, là encore, le dosage du sodium permet de connaître la quantité d'acide de Lewis contenue dans le gel après calcination.

Cependant, un examen plus attentif du tableau I montre qu'il y a tout de même des différences sensibles d'une part entre le sodium échangé et l'acidité protonique et, d'autre part, entre l'acidité protonique et l'acidité de Lewis. Ce sont ces différences qui nous ont amenés à formuler l'hypothèse d'une certaine stabilité de l'acide de Bronsted et

d'une filiation entre les deux types d'acidité. Le Tableau II donne quelques résultats à l'appui de cette idée. Ils ont été obtenus à partir d'un gel dont le rapport alumine/alumine + silice est égal à 0,15. Chaque échantillon de gel neuf a subi un chauffage isotherme jusqu'à poids constant à la température considérée. L'échantillon est ramené à température ordinaire en atmosphère sèche et les mesures d'acidité protonique et de LEWIS sont effectuées sur lui par les méthodes indiquées précédemment.

TABLEAU II

Température °C	20	100	300	500	600	700
Acidité protonique (m. éq./g)	2,0	1,8	0,9	0,55	0,3	0,1
Acidité de LEWIS (m. éq./g)	—	—	1,0	1,3	1,7	1,9

Ces résultats montrent sans ambiguïté que la somme des deux sortes d'acidité est constante à toute température et que, contrairement à l'opinion généralement admise, le proton peut subsister en quantité non négligeable à des températures supérieures à celle du cracking.

Bien que nous ayons effectué nos échanges avec une solution contenant un nombre extrêmement faible d'oxhydrile (10^{-7}), on pouvait mettre en doute la réalité de l'acidité protonique mesurée au-delà de 100°. Le fait même que les valeurs de l'acidité mesurée décroissent lorsque la température croît, permet de rejeter, dans notre cas, l'hypothèse selon laquelle il y aurait rupture des ponts d'oxygène et formation de l'acide initial comme l'indique le schéma Si - O - Al + H_2O → Si - OH + Al - OH. Cependant, pour plus de certitude, nous avons réalisé l'expérience suivante.

Nous avons soumis un gel mixte à l'étude thermogravimétrique en montée linéaire de température (2° par minute) jusque vers 600°. Après refroidissement le catalyseur a été réhydraté à la température ordinaire jusqu'à ce qu'il revienne sensiblement à son poids initial, puis nous avons étudié sa déshydratation comme précédemment. Les résultats obtenus [15] sont représentés par la figure 2 où la courbe I est relative à la première perte de poids et la courbe II à la perte après réhydratation. La forte hystérésis observée montre, qu'au moins en absence d'ions OH^-, la deuxième eau fixée n'est retenue que par les forces d'adsorption. Il n'y a donc pas réhydratation structurale à la température ordinaire ou, si elle a lieu, elle est extrêmement lente.

La stabilité inattendue de l'acidité protonique nous a paru suffisamment intéressante et importante pour que des essais systématiques soient tentés à ce

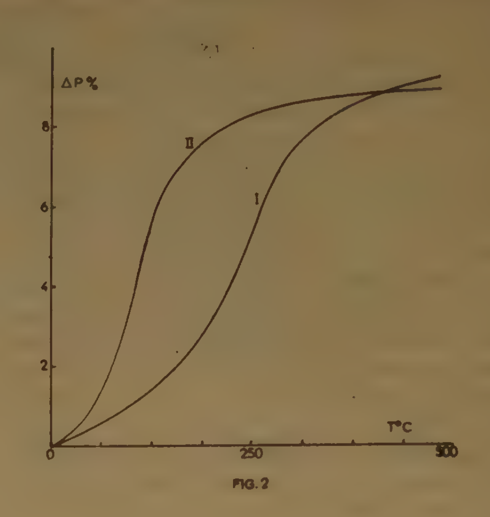


FIG. 2

sujet. Nous avons donc étudié un certain nombre de gels. Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux III et IV.

TABLEAU III

$Al_2O_3/(Al_2O_3 + SiO_2)$									
0,10	T°C	25	184	314	392	490	620	756	904
	acidité	1,20	0,90	0,65	0,55	0,50	0,50	0,20	0,0
0,11	T°C	20	110	324	504	685			
	acidité	1,36	1,05	0,45	0,40	0,20			
0,16	T°C	20	110	207	300	410	500	600	
	acidité	1,75	0,80	0,55	0,40	0,30	0,25	0,20	

TABLEAU IV

$\frac{Al_2O_3}{Al_2O_3 + SiO_2}$	Na^+	Acidités $H^+_{20°}$	Acidités $H^+_{110°}$	Acidités $H^+_{500°}$	$\frac{H^+_{500°}}{Na^+}$	$\frac{H^+_{500°}}{H^+_{20°}}$	$\frac{H^+_{500°}}{H^+_{110°}}$
0,10	—	1,20	1,00	0,50	—	0,41	0,50
0,108	1,6	1,35	1,05	0,40	0,25	0,29	0,38
0,162	2,05	1,75	0,80	0,25	0,12	0,14	0,31
0,190	2,47	1,70	1,10	0,25	0,10	0,14	0,22
0,217	3,20	—	0,70	0,15	0,46	—	0,21
0,248	3,40	1,50	0,80	0,10	0,26	0,06	0,12
0,49	1,50	1,15	0,90	0,30	0,20	0,26	0,33

Les résultats des tableaux III et IV confirment la grande stabilité du proton et montrent que l'acidité du type BRONSTED est d'autant plus stable que le gel est moins riche en alumine. L'acidité de LEWIS sera donc relativement plus grande dans les gels

à forte teneur en Al_2O_3. Une exception cependant, le catalyseur à 49 % ; celui-ci se trouve être le plus riche en alumine ; il est possible que la stabilité passe par un maximum comme d'ailleurs l'acidité, dont la valeur la plus élevée correspond à un gel ayant sensiblement la formule Al_2O_3, 6 SiO_2, Na_2O, $q\,H_2O$. Il se peut également que le mode de préparation intervienne.

Le choix empirique des catalyseurs industriels à 10 % environ d'alumine pourrait paraître surprenant puisque ceux-ci sont loin de posséder l'acidité la plus forte. En réalité, les résultats exposés ci-dessus expliquent que ces gels soient utilisés. En effet, le tableau I montre que les gels à environ 10 % d'alumine ont la plus grande surface mais surtout, d'après le tableau IV, ces catalyseurs présentent la plus grande stabilité protonique. Nous avons eu l'occasion d'étudier un catalyseur industriel de fabrication américaine. Il présente une acidité protonique relativement faible à 110° de 0,70 milliéquivalent par gramme ; mais à 500° il a encore une acidité de 0,43 milliéquivalent par gramme, soit 60 % de ses protons.

Cela nous ramène aux théories émises sur le mécanisme catalytique. Nous avons déja eu l'occasion de dire que l'unanimité semble s'être faite sur la théorie selon laquelle le catalyseur agirait par ses protons, que ceux-ci proviennent du gel lui-même (Thomas) ou apparaissent sous l'action du substrat (Oblad). Nous avons vu également que l'hypothèse de l'ion carbonium dans le cas des paraffines amenait à conclure à la présence d'un acide structural du type Lewis. Maintenant que la coexistence des deux formes d'acidité aux températures de cracking est démontrée, nous sommes enclins à penser que les deux acidités interviennent. Cela est d'autant plus probable que certains travaux tels ceux de Schuit (communication personnelle), et de Gladrow (*l. c.*) ont conduit leurs auteurs à conclure à la présence de deux types de centres actifs. Schuit, en étudiant l'empoisonnement par le potassium d'un gel à 12 % d'alumine, a même pu déduire la quantité relative des deux sortes de centres qui se trouvent dans un rapport sensiblement identique à celui des deux formes d'acidité que nous avons mesurées à la température considérée.

Le mécanisme catalytique doit donc faire intervenir à la fois le proton et la non-saturation électronique qui caractérise les acides de Lewis. Il semblerait même que l'acidité de Lewis joue un rôle primordial. En effet, le gel de silice est totalement inactif en catalyse. Or, des mesures que nous avons faites, il ressort que ce solide ne possède aucune acidité de Lewis mais une acidité protonique extrêmement stable. Par contre, l'alumine précipitée dans les mêmes conditions de temps et de pH que nos gels mixtes, qui présente une faible activité, n'a aucune acidité protonique mais une certaine acidité de Lewis qui, pour être inférieure à celle des gels mixtes, n'en est pas pour autant négligeable.

En résumé, les gels mixtes silice-alumine possèdent, dès leur formation, des ions aluminium tétracoordinés sous l'influence des ions Si^{4+}. Cette structure particulière fait de ces gels un acide solide protonique échangeable. Sous l'influence des traitements thermiques, cet acide se déshydrate plus ou moins en donnant naissance à un anhydride qui est un acide de Lewis et dans lequel l'aluminium est tri-ou hexacoordiné. Cet arrangement structural, qui correspond à une non-saturation électronique est responsable, corrélativement avec le proton, de l'activité catalytique, ce qui rejoint l'essai de théorie générale de la catalyse tenté par différents auteurs.

Dans le cas particulier du cracking où il semble bien que l'activité catalytique soit due à la présence simultanée de deux mécanismes, des résultats intéressants pourraient être obtenus en utilisant des catalyseurs, dont le rapport des deux acidités serait différent, dans l'étude d'une réaction d'une moins grande complexité que celle du cracking des hydrocarbures.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Thomas, Heckey et Stecker. — *Ind. Eng. Chem.*, 1950, **42**, p. 866.
(2) Méring. — *Mém. Serv. Chim. de l'Etat*, 1951, **36**, p. 164.
(3) Oblad, Milliken et Mills. — *Advances in Catalysis*, 1951, **3**, p. 199.
Oblad, Milliken et Mills. — *Rev. Ind. Fr. Pétrole*, 1951, **6**, p. 343, 384.
(4) *Ind. Eng. Chem.*, 1949, **41**, p. 2564.
(5) Milliken, Mills et Oblad. — *Discuss. Far. Soc.*, 1950, **8**, p. 279.
(6) *Discuss. Far. Soc.*, 1950, **8**, p. 270.
(7) *Ind. Eng. Chem.*, 1949, **41**, p. 2573.
(8) *Ind. Eng. Chem.*, 1953, **45**, p. 142.
(9) *Les succès en chimie*, 1951, **20**, édition 2, p. 161-175 (en russe).
(10) Blue et Engle. — *Ind. Eng. Chem.*, 1951, **43**, p. 494.
Helm et Blue. — *Ind. Eng. Chem.*, 1952, **44**, p. 107.
(11) *Thèse*, Pittsburgh, juillet 1953.
(12) *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 1940, **12**, p. 24.
(13) Yves Trambouze, de Mourgues et Perrin. — *C. R.*, 1952, **234**, p. 1770.
(14) Yves Trambouze. — *C. R.*, 1951, **233**, p. 648.
(15) Yves Trambouze, de Mourgues et Perrin. — *C. R.*, 1953, **236**, p. 1023.
(16) Yves Trambouze et Perrin. — *C. R.*, 1953, **236**, p. 1261

DISCUSSION

M. Germain. — Les auteurs pourraient-ils préciser l'action des centres d'acidité de Lewis sur les hydrocarbures saturés ? Ne pensent-ils pas que l'arrachement d'un hydrogène du carbure correspondrait à une énergie d'activation très supérieure à l'addition d'un proton sur une oléfine ; on admet parfois que cette addition constitue l'étape initiale de formation d'ions carbonium dans le cracking.

M. Yves Trambouze. — Le mécanisme du cracking des hydrocarbures saturés est indiqué dans le mémoire. Il fait nécessairement intervenir l'acidité structurale, que celle-ci soit préexistante ou créée au moment même de la catalyse par réaction avec le substrat. Je ne crois pas que l'on puisse faire intervenir la présence de traces d'oléfines qui initieraient la réaction, D'ailleurs des expériences cinétiques ont été faites à ce sujet.

M. Klosterziel. — 1) Il est possible de déterminer l'acidité protonique directement pour utiliser un catalyseur contenant du deutérium et étudier, par exemple, la deutération du benzène. On sait par des travaux en phase homogène, que cette réaction dépend directement de l'activité des protons (D^+) du solvant (Mackur et van der Waals).

2) En ce qui concerne l'observation faite par M. Germain, il faut remarquer que l'addition d'une oléfine à une paraffine n'accélère pas la vitesse du craquage d'une paraffine.

M. Nikolaev. — Est-ce que l'auteur suppose que la réaction :

$$RH + \left[\begin{array}{c} O \quad\quad\quad \\ | \quad\quad\quad | \quad \\ Al-O-Si- \\ | \quad\quad\quad | \quad \\ O \quad\quad\quad \end{array} \right] \rightarrow R^+ \left[\begin{array}{c} O \quad\quad\quad\quad \\ | \quad\quad\quad\quad | \quad \\ H^{\times}_{\times}\ Al-O-Si- \\ | \quad\quad\quad\quad | \quad \\ O \quad\quad\quad\quad \end{array} \right]$$

se produit avec la même facilité en tous les points de la surface du catalyseur ou est-ce qu'il admet l'existence de centres actifs spécifiques ?

M. Yves Trambouze. — Si l'existence des plages ou centres actifs est discutable d'une manière générale, je crois que les catalyseurs silice-alumine sont parmi les rares masses de contact où l'on a certainement une activité très localisée. En effet, seuls les atomes d'aluminium tri-coordinés, c'est-à-dire qui occupent une place bien déterminée au milieu d'atomes de silicium, présentent l'acidité de Lewis et, si l'on admet que cette acidité est à la base de l'activité, chacun de ces atomes constituera un « centre actif » :

$$-Si-O\ -Al-\ O-Si-O-Si-O\ -Al-\ O-Si-$$

M. Montarnal. — Les mesures effectuées par M. Trambouze permettent de doser la quantité d'acidité de Lewis. La mesure de la chaleur de neutralisation par équivalent-gramme permettrait peut-être de mesurer la *qualité* de ces centres actifs. La qualité, au sens de la « neutralisation », est peut-être en corrélation avec l'énergie d'activation des centres actifs dans la réaction chimique. Des vérifications expérimentales sont faciles en comparant, par exemple, avec les travaux du Dr Pantchenkov, qui trouve la même énergie d'activation pour tous ses catalyseurs acides de cracking ; seule la densité de centres actifs serait différente d'un catalyseur à l'autre (dans ce cas précis du moins).

M. Yves Trambouze. — Nous n'avons pas mesuré la chaleur dégagée par la neutralisation des acides de Lewis, mais simplement l'élévation de température. Il serait certes intéressant de faire des mesures calorimétriques afin de connaître la « force » des acides structuraux, mais cela n'était pas le but que nous poursuivions alors.

M. Petitjean. — Dans le cours d'une étude sur les hydroxydes d'aluminium, nous avons été amenés à mesurer l'acidité de Lewis sur les produits de déshydratation d'un trihydrate d'alumine, la bayérite, selon la méthode préconisée par M. Trambouze.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-après, où sont données pour chaque teneur en eau : l'acidité en milliéquivalents-gramme par gramme de produit, la surface en m^2/g, mesurée par adsorption d'azote à — 195°, et la forme cristalline déterminée dans des travaux antérieurs faits avec M. Imelik.

H_2O/Al_2O_3	Acidité	Surface	Forme cristalline
3	0	3	bayérite
1,95	0	70	bayérite + bœhmite
1,45	0	125	bayérite + bœhmite + trace d'alumine anhydre
0,98	0,9	210	bœhmite + alumine anhydre
0,72	1,2	250	bœhmite + alumine η
0,42	1,6	280	bœhmite + alumine η
0,15	1,4	200	bœhmite + alumine η
0	0	140	alumine η évoluée

M. Yves Trambouze. — Lorsqu'il y a quelques années M. Perrin et moi avons mesuré l'acidité de Lewis des produits de déshydratation de l'hydrargillite, nous avons relié l'apparition de l'acidité à celle d'une bœhmite lacunaire. Depuis, notre connaissance des solides obtenus à partir de trihydrates s'étant approfondie, nous n'admettons plus cette explication et je suis d'accord avec vous qu'il s'agit plutôt de la présence d'une phase anhydre mal organisée.

Les essais effectués à partir de l'hydrargillite confirment d'ailleurs cette thèse car, dans le cas de ce trihydrate, l'acidité apparaît pour un solide moins déshydraté et persiste pour des solides plus anhydres que dans le cas de la bayérite, que vous venez d'exposer. Or, on sait maintenant que les solides anhydres issus de l'hydrargillite sont plus mal organisés et cristallisent plus difficilement que ceux obtenus à partir de la bayérite.

M. Escard. — Je désire simplement demander à M. Trambouze s'il a pu étendre aux argiles naturelles, plus ou moins activées, les mesures d'acidité qu'il a effectuées sur les catalyseurs mixtes silice-alumine.

M. Yves Trambouze. — Nous n'avons pas eu l'occasion d'effectuer des mesures sur les terres bien que nous pensions que cela serait très intéressant. Mais il se pose pour nous, qui nous ne sommes pas spécialistes dans ce domaine complexe, outre le problème du ravitaillement, celui de la caractérisation, du dosage et de l'activation de ces produits.

M. Schuit. — La question que je voudrais poser à M. Trambouze est de savoir s'il a comparé ses données relatives à l'acidité et l'action catalytique et, s'il en est ainsi, quelle réaction il a choisie. M. Rynders a trouvé, dans notre laboratoire, en comparant une série de catalyseurs quant à leur activité pour des réactions différentes, que les résultats varient avec la réaction étudiée. Nous sommes donc arrivés à la conclusion qu'un seul paramètre comme l'acidité, soit du type Lewis soit du type Brönsted, ne suffit pas pour expliquer l'activité catalytique dans la réaction du craquage.

M. Yves Trambouze. — Je pense que le dosage que nous effectuons correspond bien à la teneur en acide du gel et non à un test d'activité. En effet, l'analyse du gel calciné à la température de catalyse nous donne une acidité totale (acidité protonique + acidité Lewis) égale à l'acidité initiale du catalyseur, déterminée par exemple par dosage du sodium retenu chimiquement.

Par contre, je suis également persuadé que, si les différentes formes d'acidité sont à l'origine de l'activité catalytique, d'autres facteurs doivent intervenir, en particulier dans la cinétique de la réaction. Ces facteurs sont probablement d'ordre textural (accessibilité par exemple).

INFLUENCE DES PARAMÈTRES GÉOMÉTRIQUES DE LA TEXTURE DES CATALYSEURS SUR LA VITESSE DES RÉACTIONS

par Pierre LE GOFF
(Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques
Université de Nancy)

SOMMAIRE

On étudie la vitesse apparente d'une réaction chimique hétérogène dans un pore isolé, supposé cylindrique, à section circulaire. La réaction est supposée d'ordre cinétique un, et la dimension du pore telle que l'écoulement du gaz s'y fasse en régime de Knudsen.

On propose une solution mathématique différente de celles obtenues par d'autres auteurs. Cette théorie permet de préciser le phénomène déjà connu de l'existence de deux régimes de fonctionnement du pore, appelés régimes « lent » et « rapide », l'énergie d'activation apparente étant réduite de moitié quand on passe du premier au second régime.

On étudie l'influence de l'empoisonnement de la surface réactive sur ces deux régimes. On applique enfin la théorie aux catalyseurs réels, de texture plus ou moins régulière. La comparaison des calculs avec les résultats d'un travail expérimental récent [10] conduit à un bon accord.

On constate souvent que la vitesse d'une réaction catalytique n'est pas proportionnelle à la surface totale du catalyseur, mesurée par la méthode de Brunauer, Emmett et Teller. On attribue ce phénomène à une plus ou moins grande accessibilité aux gaz, de la fraction interne de cette surface.

Si la dimension moyenne des pores est plus petite que le libre parcours moyen du gaz sous la pression utilisée, l'écoulement du gaz dans ces pores est régi par les lois classiques du régime de Knudsen. Or, chaque pore isolé du catalyseur peut être considéré comme un « microréacteur » hétérogène, c'est-à-dire comme une enceinte dont la paroi est constituée de trois parties distinctes, à savoir : la surface réactive S, la surface inerte W, et la surface Q de l'orifice libre par où rentrent et sortent les molécules.

Dans une publication précédente [1], des considérations sur la circulation des gaz en régime de Knudsen, nous ont amené à définir quatre types fondamentaux de réacteurs hétérogènes classés suivant les valeurs relatives de la conductance propre du réacteur Γ_R, de la section efficace de pompage à la sortie q, ainsi que des aires des surfaces active S et inerte W.

Dans le présent travail, nous traiterons spécialement le cas des réacteurs longs, à surface réactive quelconque et dont les orifices d'entrée et de sortie de gaz sont confondus (types III *b* et IV *b* de notre classification).

Divers auteurs et notamment A. Wheeler [2] ont en effet montré que la texture de tout catalyseur peut être considérée comme un assemblage de pores cylindriques plus ou moins connectés entre eux. On décrit cette texture par une loi de distribution du nombre de pores suivant leurs profondeurs relatives $L/2\,r$, (L est la longueur du pore et r son rayon), de sorte que l'on peut définir un pore « moyen », dont la profondeur relative $L_m/2\,r_m$ peut être calculée à partir de mesures expérimentales macroscopiques [2].

Il est donc permis de penser que tout calcul de la vitesse de réaction dans un pore isolé de profondeur relative $L_m/2\,r_m$ sera une première et grossière approximation au traitement du cas général ; cette approximation sera d'ailleurs d'autant meilleure que la courbe de distribution des pores suivant leurs dimensions sera moins étalée.

Le problème de la vitesse d'une réaction chimique dans un pore unique a déjà été abordé par de nombreux auteurs, entre autres : Damkohler [3] Thiele [4], C. Wagner [5], Wicke et Kallenbach [6], Smith et Amundson [7], A. Wheeler [2], Zeldowitsch [8], Mayers [9].

Dans cette étude, nous adopterons, à quelques modifications près, les notations de A. Wheeler [2], et ne traiterons, de plus, que les réactions d'ordre cinétique un, en régime de Knudsen.

Dans une première partie, nous supposerons que toute la surface de la paroi est réactive (réacteur type III *b* de notre classification [1]), tandis que dans une deuxième partie, nous envisagerons deux cas particuliers de réacteurs dont seulement une fraction de la surface est réactive (type IV *b* de la classification). Dans une troisième partie, enfin, nous tenterons une application de ces théories aux catalyseurs réels, ainsi qu'une extension au domaine des plus hautes pressions.

1re PARTIE

PORE A SURFACE ENTIÈREMENT RÉACTIVE

(Réacteur du type III_b)

1. Exposé du problème.

Considérons un pore unique de rayon r constant et de longueur 2 L, ouvert aux deux extrémités sur un espace de très grand volume par rapport au volume du pore ; dans cet espace se trouve un gaz à la concentration C_g (exprimée en nombre de molécules par cm^3).

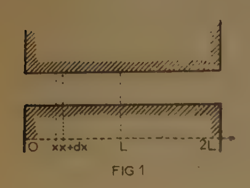


FIG 1

Soit un élément de volume $\pi r^2 \, dx$, situé à la distance x d'une embouchure du pore. Le débit net à travers la section x est :

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_x = Q.\ D.\ \frac{dC}{dx} \qquad (1)$$

où $Q = \pi r^2$ est l'aire de la section du pore.

D est le coefficient de diffusion, égal à $\frac{2\, r\bar{v}}{3}$ en régime de Knudsen.

C est la concentration stationnaire au point x.

Le débit net à travers la section $(x + dx)$ est :

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{x+dx} = Q.\ D.\left(\frac{dC}{dx} + \frac{d^2C}{dx^2}\, dx\right)$$

et le nombre de molécules qui réagissent, dans l'élément dx est :

$$k\ .\ C^n\ .\ 2\ \pi r dx$$

où n est l'ordre cinétique de la réaction et k la constante de vitesse de cette réaction.

Le bilan de matière s'écrit donc :

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_x = \left(\frac{dN}{dt}\right)_{x+dx} + kC^n\ .\ 2\ \pi r dx$$

D'où, en substituant :

$$\boxed{\frac{d^2C}{dx^2} = \frac{2\,k}{r\,D}\ C^n} \qquad (2)$$

Telle est l'équation différentielle fondamentale, obtenue d'ailleurs par les auteurs cités plus haut (réf. 2 à 9), et dont la résolution donnera la valeur stationnaire de la concentration tout le long du réacteur. Il sera alors aisé d'en déduire la vitesse totale de la réaction, pour le demi-pore, par l'expression :

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_R = \int_0^L k\,C^n\ .\ 2\ \pi r\ dx = Q.\ D.\ \left|\frac{dC}{dx}\right|_{x=0}^{x=L} \qquad (3)$$

Nous ne nous occuperons, dans ce travail, que des réactions d'ordre un, en régime de Knudsen ; l'équation différentielle (2) peut alors s'écrire :

$$\boxed{\frac{d^2C}{dx^2} = \frac{3\,\beta}{4\,r^2}\ C} \qquad (2\ bis)$$

en rappelant que la constante de vitesse k, est liée au rendement de choc élémentaire β, par la relation :

$$k = \frac{\bar{v}}{4}\ \beta$$

où $\bar{v}$ est la vitesse arithmétique moyenne des molécules.

La résolution de l'équation différentielle (2) ou (2 *bis*) introduit deux constantes arbitraires que l'on détermine par les conditions aux limites.

Comme nous le montrerons, le choix des conditions limites est plus délicat qu'il n'apparaît *a priori* et c'est sur ce point que notre solution diffère des solutions précédemment proposées.

2. Choix des conditions-limites. Examen de la solution de Thiele et Wheeler.

On obtient aisément une première condition-limite en tenant compte du fait que le pore est symétrique. On écrit que le gradient de concentration est nul pour la section centrale équidistante des deux orifices du pore :

$$\text{soit } \frac{dC}{dx} = 0 \text{ pour } x = L \qquad (4)$$

Remarquons, à ce propos, que le pore à fonds fermé de profondeur L, se ramène au cas actuellement considéré du pore ouvert de longueur 2 L. Pour un pore fermé, suffisamment profond, on peut, en effet, négliger la surface réactive du fonds du pore, en comparaison de la surface latérale : on imaginera donc que ce fonds est constitué d'une paroi non réactive, parfaitement réfléchissante pour les molécules. On pourra donc encore écrire la condition (4).

Le choix de la deuxième condition limite est plus délicat. Thiele et Wheeler ont posé que la concentration C_0 au niveau de l'orifice du pore $(x = 0)$ était constante et égale à la concentration C_g de la phase gazeuse libre. Leur solution de l'équation différentielle s'écrit alors :

$$\frac{c_x}{C_g} = \frac{\text{Cosh}\ .\ h\left(1 - \frac{x}{L}\right)}{\text{Cosh}\ .\ h} \qquad (5)$$

où Cosh est un cosinus hyperbolique et h est un paramètre sans dimension qui a pour valeur :

$$h = L\sqrt{\frac{2\,k}{r\,D}} = \frac{L}{2\,r}\sqrt{3\ \beta} \qquad (6)$$

La vitesse de réaction dans le demi-pore s'écrit alors :

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_R = \frac{Q \cdot c_g D}{L} \cdot h \cdot \tanh.h \quad (7)$$

THIELE et WHEELER déduisent de ces relations, diverses grandeurs intéressantes, telles que la fraction de surface accessible, l'énergie d'activation apparente, etc...

Considérons, suivant notre point de vue, le pore comme un micro-réacteur et comparons le nombre de molécules qui réagissent par seconde, donné par l'expression (7), au nombre de molécules qui traversent positivement, chaque seconde, l'orifice d'entrée du pore et qui est :

$$\frac{dN}{dt} = \frac{\bar{\varphi}}{4} \cdot Q \cdot C_g$$

Par définition, le rendement b du réacteur est le rapport de ces deux nombres. On obtient, après calcul :

$$b = \frac{4}{\sqrt{3}} \cdot \sqrt{\beta} \cdot \tanh\left(\frac{L}{2r}\sqrt{3\beta}\right) = \frac{4}{\sqrt{3}}\sqrt{\beta} \cdot \tanh.h \quad (8)$$

Ce rendement de réacteur peut être considéré comme un rendement de « choc » sur l'aire géométrique de l'orifice du pore et il est évident que *b ne peut être que compris entre zéro et un.* Or la relation (8) ne satisfait pas à cette condition : plaçons-nous par exemple dans le cas où le paramètre h est plus grand que 2, tanh.h est très voisin de 1, et il vient :

$$b \# \frac{4}{\sqrt{3}}\sqrt{\beta}$$

b serait supérieur à 1 pour $\beta > 0{,}19$, et atteindrait la valeur 2,3 pour $\beta = 1$.

Nous avons pensé que cette divergence apparente entre l'expression mathématique et le phénomène physique devait être imputée à la deuxième condition-limite adoptée par THIELE et WHEELER. On conçoit en effet que la concentration stationnaire au niveau de l'embouchure du pore puisse être inférieure à celle qui règne au sein de la phase gazeuse libre, dès que le rendement b du réacteur devient appréciable. Nous nous proposons, dans le raisonnement qui suit, d'adopter comme deuxième condition-limite : $b = 1$ pour $\beta = 1$, c'est-à-dire que le nombre de molécules qui réagissent est égal au nombre de molécules qui entrent dans le pore, quand le rendement de choc β est égal à 1.

3. Nouvelle solution de l'équation différentielle.

Moyennant les deux conditions-limites :

$$\frac{dC}{dx} = 0 \quad \text{pour } x = L \quad (9)$$

$$b = 1 \quad \text{pour } \beta = 1 \quad (9\ bis)$$

la solution de l'équation (2) s'écrit :

$$\frac{c_x}{C_g} = \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot \frac{\text{Cosh} . h\left(1 - \frac{x}{L}\right)}{\sinh . h} \quad (10)$$

et la vitesse de réaction est :

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_R = \frac{\bar{\varphi}}{4} \cdot Q \cdot C_g \cdot \sqrt{\beta} \quad (11)$$

Pour $x = 0$, il vient :

$$\frac{C_0}{C_g} = \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot \text{Coth}.h \quad (12)$$

Or le phénomène physique nous impose, d'autre part $C_0 \leq c_g$ tandis que la relation (12) fournit $C_0 = c_g$ pour $\text{Coth}(h) = \frac{4}{\sqrt{3}}$ soit $h = 0{,}464$. Il apparaît donc deux régimes fondamentalement différents de fonctionnement du réacteur :

Si h est inférieur à 0,464, la concentration stationnaire C_0, à l'orifice du pore, est égale à la concentration c_0 dans la phase gazeuse libre, et les relations de THIELE et WHEELER sont entièrement valables.

Si par contre, h est supérieur à 0,464, la concentration C_0 est inférieure à C_g et les relations que nous proposons doivent être adoptées. Nous dirons, par simplification, que, dans le premier cas, le pore fonctionne en *régime lent* et dans le deuxième cas en *régime rapide.* Ces qualifications de lent et de rapide n'ont d'ailleurs de sens qu'en valeur relative : en effet la valeur critique β_c du rendement de choc, marquant la frontière entre ces deux régimes, dépend de la profondeur du pore, par la relation :

$$\frac{L}{2r}\sqrt{3\beta} = h_c = 0{,}464 \quad (13)$$

Le tableau ci-dessous donne quelques valeurs critiques β_c et b_c pour diverses profondeurs du pore.

$L/2r$	β_c	b_c
0,268	1	1
1	$7{,}2 . 10^{-2}$	0,268
10	$7{,}2 . 10^{-4}$	$2{,}68 . 10^{-2}$
1,000	$7{,}2 . 10^{-8}$	$2{,}68 . 10^{-4}$

On observera que la présente théorie ne s'appliquerait pas à des pores moins profonds que ceux correspondant au rapport $L/2r = 0{,}268$; mais de tels pores ne créent plus qu'une simple rugosité de surface et leur traitement mathématique sera effectué indépendamment en tant que réacteurs courts (réacteurs de type I *b*).

La figure 2 présente les courbes de concentration stationnaire le long du réacteur, pour diverses valeurs de h et notamment pour la valeur critique $h_c = 0{,}464$. Quand h prend une valeur très grande, C_0 tend vers la valeur-limite $C_0 = 0{,}433\ c_g$ et le gradient de concentration à l'orifice $\left(\frac{dC}{dx}\right)_{x=0}$ tend vers la valeur $\frac{3\ c_g}{8\ r}$.

Les prolongements de ces courbes C_x, pour les valeurs négatives de x (c'est-à-dire dans l'espace libre de la phase gazeuse), n'auraient pas de signification physique, mais elles font cependant comprendre que les orifices des pores d'un catalyseur, fonctionnant en régime rapide, se comportent comme des orifices de pompes : la concentration dans la phase gazeuse n'est, dès lors, plus uniforme dans tout le récipient ; elle est plus faible au voisinage de la surface du catalyseur.

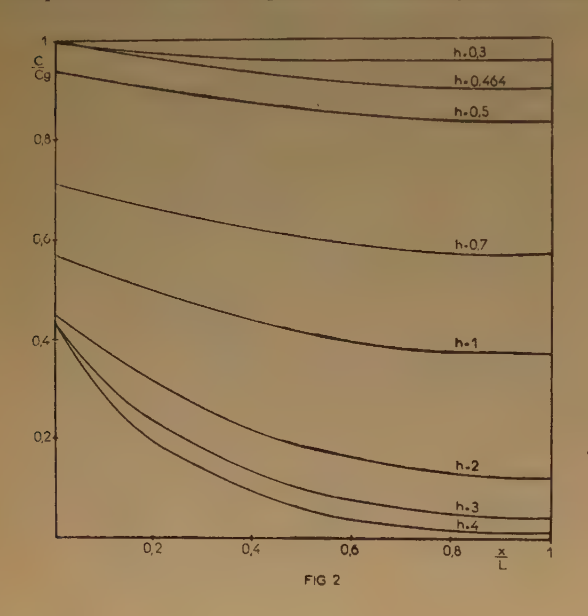


FIG 2

4. Etude de la vitesse de réaction en régimes lent et rapide.

Pour caractériser l'influence de la porosité d'un catalyseur sur la vitesse de réaction, Thiele et Wheeler comparent cette vitesse $\left(\frac{dN}{dt}\right)_R$ à celle que l'on observerait si les pores étaient parfaitement accessibles aux gaz, c'est-à-dire si la surface interne totale des pores était au contact de gaz sous la pression C_g. Cette vitesse serait :

$$2\ \pi r L C_g g k = 2\ \pi r L C g\ \frac{\bar{\rho}}{4}\ \beta$$

le rapport de ces deux vitesses, qu'on appelle encore « fraction de surface accessible » a pour expression :

$$\begin{cases} \text{en régime lent (formule de Thiele-Wheeler) :} \\ f = \dfrac{1}{h}\ \tanh(h)\ \#\ 1 - \dfrac{h^2}{4} \\ \text{en régime rapide (notre formule) :} \\ f = \dfrac{\sqrt{3}}{4}\ \dfrac{1}{h} = \dfrac{r}{2\ L}\ \dfrac{1}{\sqrt{\beta}} \end{cases} \qquad (14)$$

Mais il est également intéressant de comparer la vitesse de réaction $\left(\frac{dN}{dt}\right)_R$, à celle que l'on observerait en absence de porosité, c'est-à-dire celle obtenue si la surface réactive était identique à l'aire géométrique de l'orifice du pore. Or le rendement du réacteur b joue précisément ce rôle : il est identique à un rendement de choc sur cette surface « réactive » imaginaire.

La relation entre b et β s'écrit :

$$\begin{cases} \text{en régime lent} : b = 4\sqrt{\dfrac{\beta}{3}}\ .\ \tanh\left(\dfrac{L}{2\ r}\sqrt{3\ \beta}\right) \# \dfrac{2\ L}{r}\ \beta \\ \text{en régime rapide} : b = \sqrt{\beta} \end{cases} \qquad (15)$$

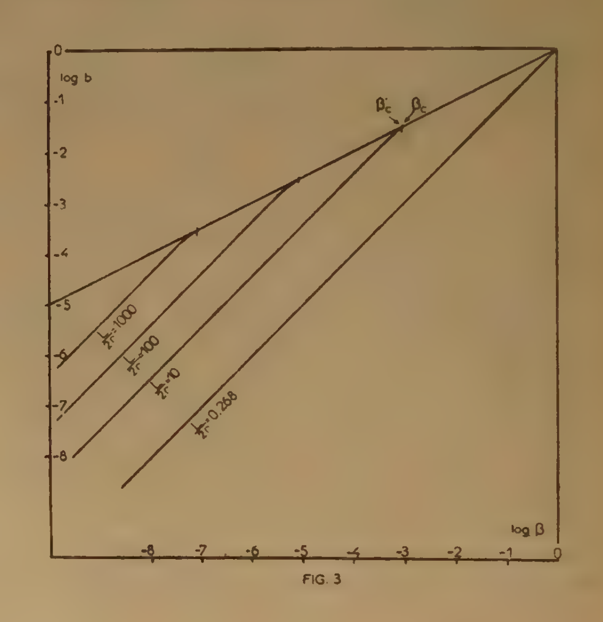


FIG. 3

Sur les figures (3) et (4) log b et log f sont respectivement portés en fonction de log β, pour diverses valeurs de la profondeur relative du pore $\frac{L}{2\ r}$.

Sur la figure (3) le régime rapide correspond à la droite unique log b = 1/2 log β indépendante de la profondeur du pore tandis que les droites log b =

$\log \frac{2\,L}{r} + \log \beta$ représentent le régime lent.

Sur la figure 4, au contraire, les droites :

$$\log f = -\log \frac{2\,L}{r} - \frac{1}{2} \log \beta$$

correspondent au régime rapide tandis que la droite unique $\log f = 0$ est le régime lent.

Examinons la zone de transition entre ces deux régimes.

On sait que la fonction tanh.h est très peu différente de h, dès que h est inférieur à 0,2. Il en résulte que la courbe de raccordement de deux droites correspondant aux régimes lent et rapide, est à peine discernable de ces droites, à l'échelle des graphiques (3) et (4). Considérons par exemple les courbes relatives à la profondeur relative $\frac{L}{2\,r} = 10$: la valeur critique β_c, fournie par la relation (13) et marquant la limite du régime rapide, est :

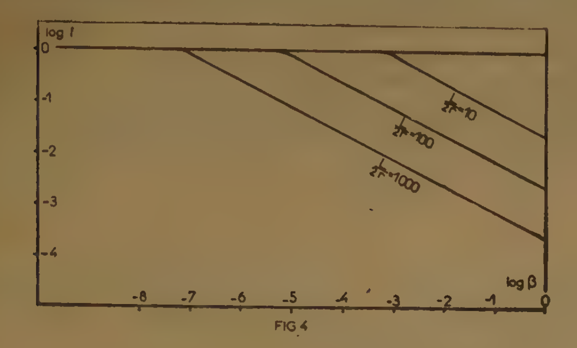


FIG 4

$$\beta_c = 7{,}2.10^{-4} \text{ soit } \log \beta_c = \bar{4}{,}86$$

Par contre, l'intersection des deux droites, lente et rapide, a lieu pour :

$$\log \beta'_c = \bar{4}{,}80$$

Cette très faible différence entre β_c et β'_c montre que le *passage du régime lent au régime rapide est extrêmement brutal.*

Envisageons l'existence d'un catalyseur idéal qui serait constitué de *pores tous identiques,* et auquel on pourrait donc appliquer intégralement la présente théorie, développée pour le cas d'un pore isolé. La réaction chimique étant d'ordre 1 par définition, le rendement de choc β est indépendant de la pression et ne dépend que de la température par une relation d'ARRHÉNIUS :

$$\beta = \beta^* \,.\, e^{-E/RT}$$

La mesure expérimentale du rendement de réacteur b, en fonction de la température, ferait apparaître, pour une valeur critique b_c, une variation brusque de l'énergie d'activation de la valeur vraie E, à une valeur apparente $\varepsilon = \frac{E}{2}$. De la mesure de b_c on déduirait aisément :

$$\beta_c = b_c^2 \text{ et } \frac{L}{2\,r} = \frac{0{,}268}{b_c}$$

On remarquera, par contre, que la réaction supposée être d'ordre un, conservera un ordre apparent égal à un, quelque soit le régime de fonctionnement.

Dans la troisième partie, nous verrons comment on peut transposer ces résultats aux catalyseurs utilisés pratiquement.

Comparaison de la solution de Thiele-Wheeler et de la nôtre.

Reprenons l'expression générale (7) de la vitesse de réaction dans la solution de THIELE et WHEELER :

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_R = \frac{Q\ Cg\ D}{L} \,.\, h \,.\, \tanh.h \qquad (7)$$

WHEELER a bien souligné que cette relation peut se simplifier comme suit :

Quand h est grand (réaction rapide dans des pores profonds), $\tanh(h)$ est peu différent de 1 et la vitesse de réaction s'écrit :

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_R \# \frac{Q \,.\, Cg \,.\, \bar{v}}{\sqrt{3}} \,.\, \sqrt{\beta} \qquad (7\ bis)$$

Quand h est petit (réaction lente dans des pores peu profonds), $\tanh(h)$ est peu différent de h et la vitesse de réaction devient :

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_R \# \frac{Q \,.\, Cg \,.\, \bar{v} .\, L}{2\ r} \,.\, \beta \qquad (7\ ter)$$

La solution de THIELE WHEELER permet donc de distinguer deux régimes de fonctionnement, conduisant à des énergies d'activation apparentes respectivement égales à E et E/2. La solution que nous proposons, n'apporte donc rien de nouveau dans ce domaine mais elle permet par contre de préciser les trois points suivants :

a) la valeur de la vitesse de réaction en régime rapide est modifiée d'un facteur :

$$\frac{4}{\sqrt{3}} = 2{,}3.$$

b) la zone de transition du régime lent au régime rapide est très réduite et se présente presque comme une discontinuité ;

c) la nouvelle notion de « rendement de réacteur » qui a déjà l'avantage de présenter simplement les équations de fonctionnement du pore par les droites

de la figure 3, apparaîtra, plus loin, comme indispensable, pour rendre compte du fonctionnement de catalyseurs réels à textures plus ou moins régulières.

2e PARTIE

PORES DONT SEULEMENT UNE FRACTION DE LA PAROI INTERNE EST RÉACTIVE

(Réacteurs du type IV_b)

Dans les raisonnements précédents, nous avons supposé que toute la paroi du pore était également réactive. Envisageons maintenant que seule une fraction φ de cette paroi soit réactive ; deux cas importants peuvent se présenter, suivant l'emplacement de cette surface réactive dans le pore :

A. La surface réactive est répartie régulièrement sur toute la paroi.

On suppose que chaque élément ΔS de la paroi se subdivise en une fraction réactive $\varphi\ \Delta S$ et une fraction $(1 - \varphi)$. ΔS inerte. Tout se passe donc comme si le rendement de choc global sur l'élément ΔS était $\beta'' = \varphi\beta$.

La théorie générale du réacteur III_b s'applique donc ici intégralement, à ce détail près que la vitesse de réaction, la plus grande, observable expérimentalement correspondra à $\beta'' = \varphi$.

En régime lent, il viendra :

$$b = \frac{2\ L}{r}\ \varphi\ \beta$$

et en régime rapide :

$$b = \sqrt{\varphi\ \beta} \qquad (15\ bis)$$

Supposons par exemple, qu'un poison se dépose sur une fraction de la surface égale à 1 % (soit $\varphi = 0{,}99$), le rendement du réacteur diminuera de 1 % en régime lent, et de 0,5 % en régime rapide. La diminution relative de la vitesse apparente de réaction est donc inférieure ou, au plus, égale à la diminution relative de surface réactive.

On notera, de plus, que si φ est inférieur à $0{,}268\ \frac{2\ r}{L}$ (voir équation 13), le régime rapide disparaît et on n'observe plus que le régime lent, dans tout le domaine expérimental.

B. La surface réactive est concentrée au fonds du pore.

On est fréquemment conduit à émettre l'hypothèse que seule, la zone la plus externe des grains de catalyseurs a été empoisonnée. Pour rendre compte de ce phénomène à notre échelle du pore isolé, nous supposerons que la surface interne du pore est empoisonnée depuis l'embouchure jusqu'à une profondeur l, tandis que le fonds du pore, de profondeur L', est toujours actif. La fraction de surface réactive est donc, suivant nos symboles :

$$\varphi = \frac{S}{S + W} = \frac{L'}{L' + l} = \frac{L'}{L}$$

Pour traiter mathématiquement ce problème, nous considérerons que le pore de profondeur L' ne débouche pas directement dans un espace libre, mais est relié à cet espace par un élément de canalisation de longueur l et rayon r (fig. 5).

Or, nous avons établi précédemment (réf. 1) la relation entre le rendement vrai du réacteur b' et le rendement apparent b, de l'ensemble constitué par un réacteur et une canalisation. Cette relation est :

$$b = \frac{b'}{1 + b'\left(\frac{1}{P} - 1\right)} \qquad (16)$$

b' est le rendement de réacteur pour les molécules qui traversent la section Q_0, tandis que b est le rendement au niveau de la section Q_1, c'est-à-dire à l'entrée du pore. P est la probabilité qu'a une molécule, qui rentre dans le pore à travers Q_1, de traverser ultérieurement Q_0.

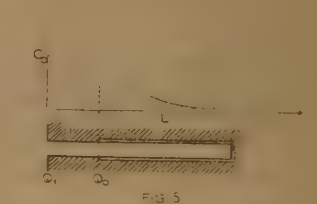


FIG. 5

On a vu également qu'en utilisant la formule approximative de S. DUSHMAN pour calculer la résistance propre de la canalisation, on obtenait pour P, l'expression :

$$P = \frac{1}{1 + \frac{3\ l}{8\ r}}$$

(l'erreur ainsi commise étant toujours inférieure à 12 %).

On obtient donc finalement :

$$b = \frac{b'}{1 + b'\ (1 - \varphi)\ .\ \frac{3\ L}{8\ r}} \qquad (16\ bis)$$

Il nous reste donc à substituer dans cette équation, les expressions du rendement b', telles que nous les avons calculées dans la première partie (réacteur type III b).

Si l'on adopte le point de vue de WHEELER (réf. 2, p. 309) en écrivant, comme deuxième condition-

limite de l'équation différentielle fondamentale, que la concentration C_1 à l'orifice du pore est toujours égale à la concentration Cg de la phase gazeuse, on obtient une valeur de b' donnée par la relation (8), et qui s'écrit :

$$b' = \frac{4}{\sqrt{3}} \cdot \sqrt{\beta} \cdot \tanh(\varphi h) = \frac{4}{\sqrt{3}} \cdot \sqrt{\beta} \tanh\left(\frac{\varphi L}{2r} \sqrt{3\beta}\right)$$

En substituant cette valeur de b' dans l'expression (16 *bis*) de b, et en simplifiant cette relation pour les deux cas extrêmes de vitesses de réaction très grandes ou très petites, on obtiendrait finalement :

Solution de Thiele-Wheeler

$$\left\{\begin{array}{ll} \varphi h \gg 1 : b = \dfrac{\dfrac{4}{\sqrt{3}} \cdot \sqrt{\beta}}{1 + (1 - \varphi)\dfrac{L}{2r} \cdot \sqrt{3\beta}} \\[2ex] \varphi h \ll 1 : b = \dfrac{\dfrac{2L\varphi}{r} \cdot \beta}{1 + \varphi(1 - \varphi)\dfrac{L^2}{4r^2} \cdot 3\beta} \end{array}\right. \qquad (17)$$

Si, au contraire, on adopte notre raisonnement, en écrivant, comme deuxième condition-limite de l'équation différentielle fondamentale (2), que b' atteint la valeur maximum de 1, quand β est égal à 1, on peut développer un calcul analogue à celui que nous avons détaillé précédemment et dont le résultat s'écrit :

Notre solution :

$$\left\{\begin{array}{ll} \varphi h > 0{,}464 \text{ (régime rapide)} & b = \dfrac{\sqrt{\beta}}{1 + (1 - \varphi)\dfrac{3L}{8r} \cdot \sqrt{\beta}} \\[2ex] \varphi h < 0{,}464 \text{ (régime lent)} & b = \dfrac{\dfrac{2L\varphi}{r} \beta}{1 + \varphi(1 - \varphi)\dfrac{L^2}{4r^2} \cdot 3\beta} \end{array}\right. \qquad (18)$$

Aucune de ces deux solutions mathématiques ne rend parfaitement compte du phénomène physique dans son ensemble. Dans la solution de Thiele-Wheeler, en effet, le rendement b' pourrait atteindre des valeurs supérieures à un quand β est grand, tandis que dans notre solution, apparaît, pour $\varphi h = 0{,}464$, une discontinuité peu vraisemblable physiquement.

On remarquera, toutefois, que ces deux solutions mathématiques ne diffèrent que d'un facteur $\dfrac{4}{\sqrt{3}}$, difficile, de toute façon, à mettre en évidence expérimentalement. Un choix entre les équations (17) ou (18) modifie donc peu les conclusions pratiques, c'est pourquoi nous continuerons à utiliser les équations (18).

Sur la figure 6, sont portées les courbes de log b, en fonction de log β, pour la profondeur relative $L/2r = 100$ et pour diverses valeurs de la fraction φ de surface réactive. La courbe pointillée est le lieu des points critiques de transition du régime lent au régime rapide.

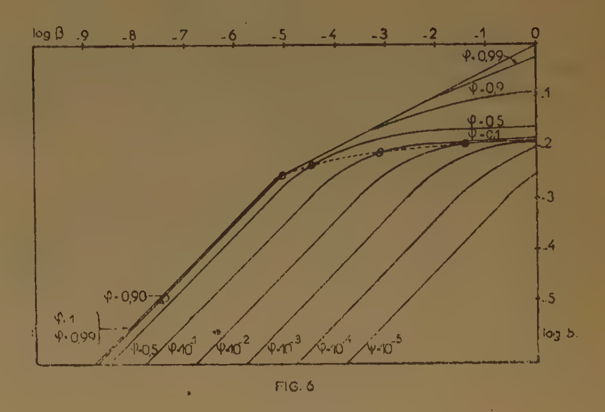


FIG. 6

Trois remarques s'imposent :

1) *Influence d'un très faible empoisonnement.* Supposons qu'un poison se dépose sur une fraction très faible de la surface, et calculons l'influence de cet empoisonnement sur la vitesse apparente de réaction.

Il vient :

$$\left\{\begin{array}{ll} \dfrac{\Delta b}{b} \# - \Delta\varphi & \text{en régime lent} \\[2ex] \dfrac{\Delta b}{b} = - \dfrac{3L}{8r} \cdot b \cdot \Delta\varphi & \text{en régime rapide} \end{array}\right.$$

Si, par exemple, le poison se dépose sur 1 % de la surface, φ passe de 1 à 0,99, et il en résulte, en régime lent, une diminution relative de la vitesse apparente de réaction égale à 1 %, c'est-à-dire exactement la même que si le poison était uniformément réparti sur toute la paroi (voir § A). En régime rapide, au contraire, la diminution de la vitesse de réaction peut devenir considérable : elle atteint 75 % quand b est égal à 1. Nous retrouvons donc bien ce phénomène, souligné par Wheeler, de l'énorme influence d'un léger empoisonnement des bouches de pores sur la vitesse apparente des réactions catalytiques rapides.

2) *Influence d'un empoisonnement presque complet.* Reprenons l'équation déterminant les valeurs critiques de transition :

$$\varphi h_c = \frac{\varphi L}{2r} \sqrt{3\beta_c} = 0{,}464$$

Si φ est inférieur à $\left(0{,}268 \cdot \frac{2\,r}{L}\right)$, le pore fonctionne toujours en « régime lent » quelle que soit la valeur de β ; et si, même, φ est *très* inférieur à $0{,}268 \cdot \frac{2\,r}{L}$, l'équation (18) se simplifie comme suit :

$$b \# \frac{2\,L\varphi}{r}\,\beta$$

valable dans tout le domaine d'étude, jusqu'à $\beta = 1$. On observerait donc expérimentalement une énergie d'activation apparente, toujours égale à l'énergie d'activation vraie.

3) *Si la fraction de surface empoisonnée n'est ni très grande, ni très petite,* la variation de b avec β est assez complexe, ainsi que le montre la figure 6. Wheeler a insisté sur le fait qu'un grand empoisonnement, dans le cas d'une réaction rapide, provoquerait une forte diminution de l'énergie d'activation apparente, pouvant l'amener jusqu'à une valeur voisine de zéro. Nous pouvons préciser ici qu'un tel énoncé n'est pas général. Pour que l'énergie d'activation apparente soit presque nulle, il faut que simultanément β soit grand et que la fraction φ de surface réactive ait une valeur assez bien déterminée : de l'ordre de grandeur de l'inverse de la profondeur relative $\frac{L}{2\,r}$ (ou légèrement supérieur).

En résumé, nos conclusions sur l'influence d'un empoisonnement de la surface réactive, sur la vitesse apparente d'une réaction, sont assez voisines de celles de Wheeler et s'énoncent ainsi :

— un très léger empoisonnement n'a une influence notable sur la vitesse de réaction que dans le cas d'une réaction rapide et si le poison est concentré à l'orifice du pore.

— un empoisonnement presque complet de la surface réactive fait disparaître le « régime rapide » de fonctionnement, quelle que soit la localisation du poison dans le pore.

— dans le domaine intermédiaire, le phénomène intéressant de la diminution de l'énergie d'activation apparente jusqu'à une valeur nulle, exige que la réaction soit rapide et que la fraction de surface empoisonnée ait une valeur et une localisation assez bien définies.

3ᵉ PARTIE

APPLICATION DE LA THÉORIE AUX CATALYSEURS RÉELS

Introduction.

Rappelons que les raisonnements précédents ont été effectués en supposant un pore *unique*, de profondeur relative *donnée* débouchant dans un espace *libre*, et dans lequel un gaz circulant en *régime de Knudsen,* subit une réaction chimique d'*ordre cinétique un.*

Dans un catalyseur réel, ces conditions ne sont pas respectées pour plusieurs raisons :

a) il existe une multitude de pores de profondeurs relatives diverses, et chaque catalyseur est caractérisé par une courbe de distribution des pores suivant leurs profondeurs relatives ; cette courbe est, la plupart du temps, voisine d'une courbe en cloche de Gauss, dont on peut définir une valeur moyenne $\left(\frac{L}{2\,r}\right)_m$ et un écart moyen.

b) il existe souvent, dans un même catalyseur, plusieurs textures superposées, à différentes échelles. Par exemple, dans un empilement de grains de catalyseurs, on peut définir un « pore moyen » correspondant aux interstices entre grains, mais on doit également parler d'un « micropore moyen », correspondant à la porosité des grains eux-mêmes (ces deux textures pouvant d'ailleurs avoir la même profondeur relative moyenne). Il en résulte que les orifices des micropores ne déboucheront pas dans un espace libre, à concentration gazeuse constante, mais dans un espace confiné, soumis lui-même aux mêmes lois de variation de concentration, suivant la profondeur du point considéré.

c) Pour un catalyseur opérant sous une pression modérée de l'ordre de la pression atmosphérique, il pourra se faire que la macrotexture soit si lâche, que l'écoulement des gaz s'y fasse en régime de Poiseuille ou par diffusion ordinaire, la porosité fine restant par contre soumise aux lois du régime de Knudsen.

Expressions des vitesses de réactions.

Par analogie avec les rendements de réacteurs que nous avons introduits jusqu'ici, nous comparerons la vitesse de réaction expérimentale, à une vitesse arbitraire qu'on observerait si la surface réactive était une surface géométrique de référence.

Dans l'exemple d'un catalyseur constitué d'un empilement de grains poreux séparés, nous définirons ainsi, un rendement de choc B, rapporté à la surface géométrique externe de l'ensemble des grains, et un rendement de choc b, rapporté à la surface totale de l'extérieur des grains (qui est le produit du nombre de grains par la surface externe de chaque grain). On reliera B à b, par une première application de la théorie, à l'échelle de la macrotexture, puis b sera exprimé en fonction de β de la même façon, à l'échelle de la microtexture.

Examens de divers cas possibles (catalyseurs non empoisonnés).

1) *Catalyseur idéal.* — Nous avons déjà envisagé le cas d'un catalyseur idéal constitué de pores tous identiques, débouchant tous dans un espace libre, et satisfaisant tous au régime de KNUDSEN. En mesurant la vitesse de réaction (c'est-à-dire le rendement b) en fonction de la température, il doit apparaître, pour une température critique T_c, une variation brusque de l'énergie d'activation de la valeur vraie E à une valeur apparente $\varepsilon = \frac{E}{2}$.

2) *Catalyseur à une seule texture*, en régime de KNUDSEN, mais dont la courbe de répartition des pores suivant leurs profondeurs relatives est très étalée. Dans ce catalyseur, le passage du régime lent au régime rapide n'apparaîtra pas à une température critique, mais au contraire progressivement. Les grandeurs critiques (T_c, β_c, b_c) seront d'autant plus mal définies que la courbe de répartition sera plus étalée.

On sait, d'autre part, qu'il est difficile d'étudier une même réaction chimique dans un domaine de vitesse plus grand que le rapport 1 à 1.000. (Beaucoup d'études ont été faites dans un domaine beaucoup plus restreint.) Quand on portera, suivant l'usage en cinétique chimique, le logarithme de la vitesse de réaction en fonction de l'inverse de la température absolue, on pourra obtenir des points expérimentaux qui, dans la limite des erreurs expérimentales, seront alignés sur une droite, même si tous ces points sont situés dans la région critique. Dans un domaine restreint, il devient en effet difficile de distinguer une courbe de sa tangente moyenne. L'énergie d'activation apparente ε, déduite de la pente de cette droite moyenne, pourra donc avoir une valeur quelconque comprise entre E et E/2.

3) *Catalyseur à deux textures, d'échelles différentes.* — Supposons que la masse du catalyseur soit constituée d'un empilement de grains. Soit L/2 R la profondeur relative moyenne des pores de la macrotexture, constitués des interstices entre grains. Soit $l/2r$ la profondeur relative moyenne des pores de la microtexture, correspondant à la porosité des grains eux-mêmes (fig. 7).

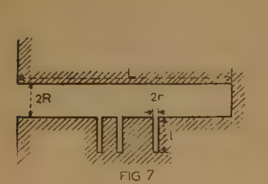


FIG 7

Nous supposons que la microtexture est suffisamment développée pour que le rapport $2\,l/r$ soit largement supérieur à 1. Appelons encore θ, la fraction de la surface externe (surface géométrique) de chaque grain occupée par les orifices des micropores. On sait que pour la grande majorité des catalyseurs, θ est de l'ordre de 0,5.

Pour chacune de ces deux textures, existent des zones critiques de transition du régime lent en régime rapide.

Supposons d'abord que ces deux textures fonctionnent en régime lent.

On peut écrire :

$$B = \frac{2\,L}{R}\left((1-\theta)\,\beta + \theta.\,\frac{2\,l}{r}\,.\,\beta\right)$$

ou :

$$\boxed{B \;\#\; \frac{4\,L\,l}{r\,R}\,.\,\theta\,\beta}$$

Si au contraire les deux textures fonctionnent en régime rapide, il vient :

$$B = \sqrt[2]{(1-\theta).\beta + \theta\,.\sqrt[2]{\beta}}$$

ou :

$$\boxed{B \;\#\; \theta^{1/2}\,.\,\beta^{1/4}}$$

Dans la zone intermédiaire, on pourra avoir :

$$\text{soit } B \;\#\; \frac{2\,L\,\theta}{R}\,.\,\beta^{1/2} \qquad \text{soit } B \;\#\; \left(\frac{2\,l\,\theta}{r}\;\beta\right)^{1/2}$$

selon que L/2 R est supérieur ou inférieur à $l/2\,r$.

Il en résulte donc en toute rigueur l'existence de trois régimes de fonctionnement : un régime *lent* où B est proportionnel à β, un régime *rapide* où B est proportionnel à $\beta^{1/2}$, et un régime *ultra-rapide* où B est proportionnel à $\beta^{1/4}$.

Si, de plus, on tient compte, d'une part, du fait que L/2 R et $l/2\,r$ sont des grandeurs moyennes, plus ou moins bien définies, et d'autre part, du fait que les études expérimentales sont effectuées dans un domaine de vitesses assez restreint, on doit s'attendre à observer une énergie d'activation apparente, quelconque comprise entre E et E/4.

4) *Généralisons à un catalyseur de texture si irrégulière*, que l'on puisse la considérer comme la superposition de Z textures régulières d'échelles croissantes. La relation entre B et β passe progressivement de la forme linéaire $B = K\,\beta$ (aux températures les plus basses) à la forme limite $B = K'\,\beta^{1/Z}$ # cste (aux températures maxima).

On a observé, pour quelques réactions catalytiques, une décroissance de l'énergie d'activation apparente, jusqu'à une valeur voisine de zéro à haute température. Ce fait peut donc bien s'expliquer par une grande irrégularité de la texture du catalyseur. On a vu qu'il était également possible de l'interpréter, comme l'a fait WHEELER (réf. 2, p. 313), par un

empoisonnement sélectif de la zone superficielle des grains de catalyseurs.

En conclusion, pour toute réaction chimique d'ordre cinétique un, ayant lieu dans les pores d'un catalyseur fonctionnant en régime de Knudsen, l'ordre 1 sera conservé, quelle que soit la texture du catalyseur ; il sera par contre difficile d'attribuer une signification à l'énergie d'activation apparente, en l'absence de renseignements précis sur cette texture.

C'est pourquoi l'on peut penser que les divergences observées entre les énergies d'activation apparentes, mesurées par différents auteurs, sur la même réaction catalytique, peuvent être imputées aux phénomènes de porosité que nous avons discutés ci-dessus. Nous n'avons malheureusement pu trouver, dans la littérature, que fort peu d'exemples ([9], [10], [11], [12]) où les auteurs aient simultanément étudié l'énergie d'activation et la porosité.

Comparaison avec des résultats expérimentaux.

Il serait pourtant regrettable de déduire d'une conclusion aussi pessimiste que toute étude de l'énergie d'activation apparente est inutile : un exemple extrêmement intéressant nous est, au contraire, fourni par un travail expérimental récent de E. Wicke et K. Hedden sur les réactions de carbone en grains avec l'oxygène et le gaz carbonique. Pour ces deux réactions, ces auteurs ont mis en évidence les deux régimes de fonctionnement, avec des énergies d'activation exactement dans le rapport 1 à 2.

E. Wicke et K. Hedden ([10]) ont étudié la réaction de Boudouard :

$$C + CO_2 \rightarrow 2\ CO$$

dans le domaine 1.000-1.100° C, sur des sphères de carbone de différents diamètres. Ils ont observé une énergie d'activation de 86 Kcal/mol., pour des diamètres de sphères inférieurs à 1 mm. et une énergie d'activation moitié (43 Kcal/mol.) pour des diamètres supérieurs à 20 mm. La figure 7 de leur article donne la variation de ε pour le domaine intermédiaire, c'est-à-dire pour des sphères comprises entre 1 et 20 mm. de diamètre. Ces auteurs donnent, par ailleurs, la valeur absolue de la constante de vitesse pour le régime « lent », à savoir :

$$k_0 = 2,0\ 10^9\ e^{-\frac{86.000}{RT}}$$

Par la relation classique $\beta = \dfrac{4\ k}{v}$, nous pouvons en déduire le rendement de choc élémentaire à 1.050° C, soit :

$$\beta = 6,3\ 10^{-10} \text{ à } 1.050^\circ \text{ C}$$

D'où nous déduirons, par la relation (13), la valeur critique $\left(\dfrac{l}{2\ r}\right)_c$ de la profondeur relative des pores marquant la limite entre les régimes lent et rapide.

Il vient :

$$\left(\frac{l}{2\ r}\right)_c = 1,0.10^4 \text{ à } 1.050^\circ \text{ C} \qquad (20)$$

D'autre part, Wicke et Hedden indiquent que le carbone utilisé a une porosité de 50 % (fraction de volume occupé par les pores) et une surface totale (B.E.T.) de 17 m²/gr.

En prenant 2,0 pour la densité vraie des cristallites de graphite constituant le carbone utilisé, et en appliquant les formules de A. Wheeler (réf. 2, p. 259), on calcule facilement que le rayon moyen des pores est de 600 angstrôms, tandis que la longueur moyenne des pores est liée au diamètre ⌀ des sphères de carbone par la relation :

$$l = \frac{\varnothing \sqrt{2}}{6}$$

il s'ensuit que la profondeur relative des pores de ce carbone est :

$$\frac{l}{2\ r} = 1,96\ 10^3\ .\ \varnothing_{mm}$$

En rapprochant cette expression de la relation (20), on déduit le diamètre critique de la sphère, soit :

$$\varnothing_c = 5,1 \text{ mm}$$

Cette valeur est en très bon accord avec le résultat expérimental de Wicke et Hedden.

Il ressort, de plus, des résultats de ces auteurs, que la zone de transition du régime lent au régime rapide, s'étend depuis ⌀ = 1 mm., jusqu'à ⌀ = 20 mm. En exprimant ces résultats suivant les coordonnées de la figure 3, on observerait donc que la courbe critique de raccordement (voir p. 9) s'étendrait sur un domaine d'une puissance de 10 environ. On conçoit qu'une théorie plus poussée des phénomènes permettrait de déduire de cette courbe expérimentale, la fonction de distribution des pores suivant leurs profondeurs relatives. En l'absence de cette théorie, on peut cependant observer que le carbone utilisé par Wicke et Hedden avait certainement une texture très régulière, la majorité des pores différant peu du pore moyen calculé ci-dessus.

5) *Essai d'extension aux domaines des plus hautes pressions.* — Si la pression est telle que le nombre de chocs en phase gazeuse est beaucoup plus grand que le nombre de chocs sur les parois, l'application brutale des raisonnements précédents n'est pas possible.

On conçoit encore que, dans ces conditions, la concentration C_0 au niveau de l'orifice du pore, puisse être inférieure à la concentration C_g de la phase gazeuse, dès que la vitesse de réaction est suffisamment grande. Mais l'existence, sous hautes pressions, de mouvements de translation d'ensemble du gaz, régis par la loi de POISEUILLE ainsi que de mouvements dus à la convection et à la turbulence, entraîne que les notions de rendement de choc et de rendement de réacteur, perdent beaucoup de leur signification.

Il existe cependant un cas particulier du domaine des hautes pressions, où nos raisonnements sont encore valables ; ce cas, d'une grande importance pratique d'ailleurs, est celui qui a été envisagé par THIELE, WHEELER et d'autres auteurs.

On sait qu'une expression approchée du coefficient de diffusion ordinaire, sous haute pression, est :

$$D_0 = {}^1/_3 \, \bar{v}\lambda = \frac{0{,}71}{3\,\pi} \cdot \frac{\bar{v}}{\sigma^2 C_T} \qquad (21)$$

où σ est le diamètre moléculaire, λ le libre parcours moyen et C_T la concentration *totale* de gaz.

Si la concentration partielle C_A du gaz (A) qui réagit est très faible, les variations de C_A tout le long du réacteur affecteront peu la concentration totale C_T, qui sera donc à peu près constante en tous points de pore. Il s'ensuit que, d'une part, le coefficient de diffusion D_0 sera à peu près constant, et que d'autre part, il n'y aura pas de déplacement d'ensemble de gaz, suivant la loi de POISEUILLE. Le gaz réagissant ne pénétrera dans le pore que par diffusion ordinaire, le coefficient D_0 constant étant donné par l'expression (21). Il suffirait donc de remplacer D_0 par cette valeur dans l'équation différentielle fondamentale (2). Rappelons bien cependant que nos raisonnements présupposent l'*absence totale* de perturbations dues aux phénomènes de turbulence, convection, translation d'ensemble, etc...

Même dans le cas particulier du domaine des hautes pressions envisagé ci-dessus, les solutions obtenues par nos calculs seront donc beaucoup moins rigoureuses que dans le cas du régime de KNUDSEN.

La présente étude s'intègre dans le cadre d'un programme de recherches sur les réactions hétérogènes, entrepris à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy (laboratoire de chimie minérale), sous la direction de M. le Professeur LETORT. Nous lui exprimons nos très sincères remerciements pour l'intérêt qu'il ne cesse de porter à ces travaux.

BIBLIOGRAPHIE

(1) P. LE GOFF. — « Théorie des réacteurs hétérogènes en régime de KNUDSEN et classification des réacteurs ». — *J. Chim. Phys.* (à paraître).
(2) A. WHEELER. — *Advances in catalysis* ; vol. III, New-York, 1951, pages 249 à 325.
(3) G. DAMKOHLER. — *Z. Physik. Chem.* (1935), **A 147**, p. 222.
(4) E. W. THIELE. — *Ind. Eng. Chem.* (1939), **31**, 916.
(5) C. WAGNER. — *Z. Physik Chem.* (1943), **A 193**
(6) E. WICKE et R. KALLENBACH. — *Kolloid Z.* (1941), **97**, 135.
(7) N. L. SMITH et N. R. AMUNDSON. — *Ind. Eng. Chem.* (1951), **43**, 2156.
(8) J. B. ZELDOWITSCH. — *Acta. Physiko Chim.*, U. R. S. S. (1939), **10**, 583.
(9) M. A. MAYERS. — *J.A.C.S.* (1939), **61**, 2053.
(10) E. WICKE et K. HEDDEN. — *Z. f. Elektrochem.* (1953), **57**, p. 636.
(11) BOKHOVEN et HOOGSCHAGEN. — *J. Chem. Phys.* (1953), **21**, 159.
(12) E. WICKE et BRÖTZ. — *Chem. Ing. Techn.* (1949), **21**, 219.

DISCUSSION

M. van Heerden. — Je ne comprends pas pourquoi M. LE GOFF a besoin d'autres formules que celles de WHEELER. On peut voir, dans la formule (8) de son article, que ce n'est pas la valeur de h, mais la valeur du produit $\sqrt{\beta}$ tanh h qui limite la validité de cette formule. Si β est plus petit que 3/16, le rendement b est toujours inférieur à 1, quelle que soit la valeur de h. En outre, une valeur de β de l'ordre de un correspond à une vitesse de réaction si lente que le cas $\beta \sim 1$ n'a qu'un intérêt théorique. Dans ce cas, l'équation différentielle simple de M. LE GOFF ne s'applique pas, pas plus que la formule simple pour le coefficient de diffusion. Quand β est inférieur à un, la deuxième condition limite de M. LE GOFF est en défaut et c'est la formule de WHEELER qui doit être appliquée.

M. Le Goff. — Au point de vue purement mathématique, la solution que nous proposons ne diffère de celle de WHEELER que par un facteur 2,3. Il importerait peu que l'on utilisât l'une ou l'autre de ces théories pour la précision des vitesses des réactions catalytiques utilisées industriellement. De nombreux autres paramètres inconnus introduisent, en effet, une imprécision largement supérieure à ce facteur 2,3.

Comme il a été dit plus haut, notre méthode de calcul présente un intérêt pour certaines applications :

1) L'expression de la vitesse de réaction, à l'aide du « rendement de pore » est particulièrement simple et permet de passer aisément du cas « pore unique isolé » aux cas plus complexes de catalyseurs réels à textures variées.

2) Dans de nombreux montages utilisés au laboratoire (tels, par exemple, que ceux destinés à l'oxydation quantitative de l'oxyde de carbone ou de l'hydrogène sur platine) les rendements β et b sont voisins de 1, et les formules de THIELE-WHEELER sont difficilement utilisables.

En ce qui concerne la validité de la deuxième condition-limite ($b = 1$ pour $\beta = 1$), on observe que cette condition entraîne $C_0/C_g = 0{,}43$ (au lieu de 1 dans la solution de WHEELER).

On peut se rendre compte intuitivement que notre solution est certainement la plus proche du phénomène physique.

Considérons un élément de volume très petit situé au niveau de l'embouchure du pore ; quand β est égal à 1, toutes les molécules du composé réagissant situées dans ce volume, à un instant quelconque, ont leurs vecteurs-vitesse dirigés *vers l'intérieur* du pore ; aucune de ces molécules, en effet, ne ressort du pore. Tout se passe comme si, dans la répartition isotrope des vitesses des molécules d'un gaz à l'équilibre, on supprimait toutes celles qui se dirigent dans un angle solide de $2\,\pi$. On conçoit donc que la concentration stationnaire C_0 au niveau de l'embouchure devrait être la moitié de la concentration C_g dans la phase gazeuse libre.

La valeur $C_0/C_g = 0{,}5$ obtenue par ce raisonnement direct, mais approximatif, justifie donc la valeur plus exacte 0,43, calculée dans notre mémoire.

LA NATURE DES CENTRES ACTIFS DES CATALYSEURS ALUMINOSILICIQUES ET LA CINÉTIQUE DU CRACKING CATALYTIQUE DES HYDROCARBURES

par G.-M. PANTCHENKOFF

Les aluminosilicates naturels et synthétiques sont largement employés dans l'industrie pétrolière. Ils sont actifs pour la réaction du cracking, l'alkylation l'isomérisation, la polymérisation et l'hydroforming des hydrocarbures. Pour comprendre les voies par lesquelles on obtient des catalyseurs actifs, ainsi que le mécanisme de la transformation des hydrocarbures avec ce type de catalyseur, il faut d'abord préciser la nature des centres actifs des catalyseurs aluminosiliciques et la cinétique de la transformation des hydrocarbures.

On sait que l'acide silicique n'est pas un catalyseur du craking des hydrocarbures et que l'alumine est un catalyseur peu actif. Les essences produites par le cracking du gasoil avec l'alumine comme catalyseur forment un groupe qui se distingue, quant à sa composition, des essences produites par le craking avec des aluminosilicates, naturels ou synthétiques, par une plus grande teneur en non-saturés.

En ce qui concerne la composition chimique des centres catalytiques des catalyseurs aluminosiliciques, ce problème peut être résolu en première approximation par une étude du rapport entre l'activité des catalyseurs et leur composition (pourcentage en Al_2O_3 et SiO_2) [1]. Ce problème est résolu en première approximation parce qu'on peut établir, par ce moyen, le type de molécule entrant dans la composition des catalyseurs qui forment les centres actifs, mais il ne permet pas d'établir le nombre de ces molécules, ni de déterminer quels sont les atomes de ces molécules ayant un effet déterminant sur l'évolution des phénomènes de transformation catalytique des hydrocarbures. Les questions relatives au nombre de molécules et d'atomes entrant dans la composition des centres actifs peuvent être résolues, selon le type de catalyseur, à l'aide de la théorie des multiplets de A. BALANDINE, ou bien de la théorie des ensembles de N. KOBOZEFF. Quant à la nature des atomes actifs entrant dans la composition des molécules, qui exercent la fonction de catalyseurs, cette question doit être résolue par des expériences avec des atomes marqués, ainsi que par une étude d'échange d'ions, car les aluminosilicates produisent un échange de cations assez actif.

Pour établir la composition chimique des catalyseurs aluminosiliciques, nous avons étudié trois types de catalyseurs [1] :

1. Les catalyseurs consistant en alumine avec de l'acide silicique précipité sur sa surface ;
2. Les catalyseurs consistants en acide silicique avec de l'alumine précipitée sur sa surface ;
3. Les catalyseurs obtenus par précipitation simultanée d'acide silicique et d'alumine.

Le premier type de catalyseurs présente un intérêt parce qu'il nous donne une réponse à la question de savoir si l'acide silicique est seulement de support « doublure », ou s'il prend part à la catalyse en présence de l'alumine ? Si l'acide silicique est une substance inerte dans toutes les conditions, nous devons nécessairement réduire l'activité du catalyseur en recouvrant la surface de l'alumine avec de l'acide silicique et, quand toute la surface sera recouverte d'acide silicique, l'activité du catalyseur devra s'abaisser à zéro. Si, au contraire, le centre catalytique consiste en un composé défini d'acide silicique et d'alumine, l'activité du catalyseur doit subir un changement plus compliqué au fur et à mesure que la surface se recouvre d'acide silicique. Les expériences ont démontré que le rendement en essence dans le cracking du gazoil atteint son maximum lorsque la surface de l'alumine se trouve couverte d'acide silicique jusqu'à un degré défini (fig. 1).

L'acide silicique ayant été précipité sur la surface de l'alumine, le poids de l'acide silicique dans le catalyseur est directement proportionnel au degré de recouvrement de la surface de l'alumine par l'acide silicique. Puisque le rendement en essence passe par un maximum, le centre catalytique présente un composé défini, formé par l'action mutuelle de l'acide silicique et de l'hydrate d'alumine.

On obtient des résultats non moins intéressants en étudiant le cracking catalytique avec des catalyseurs produits en recouvrant l'acide silicique avec de l'alumine (silicagel) en fonction du recouvrement de la surface. Les catalyseurs ont été préparés en adsorbant sur le silicagel du sulfate d'alumine en solutions aqueuses acidifiées (pour éviter l'hydrolyse), puis en transformant le sulfate d'alumine adsorbé en hydrate, à l'aide d'ammoniaque. La figure 2 représente les rendements en essence produite par cracking du gasoil, en fonction de la proportion d'alumine contenue dans le catalyseur. Comme la solubilité du sulfate d'alumine dans l'eau est limitée, on ne peut pas prolonger la courbe jusqu'aux domaines des forts recouvrements de la surface. En comparant les rendements en essence avec l'alumine pure et l'alumine précipitée sur silicagel, nous voyons qu'on obtient, par exemple, 11 % d'essence à point d'ébullition de 210° avec de l'alumine pure, tandis qu'avec du silicagel dont la surface est recouverte d'alumine, on atteint 31 %, c'est-à-dire 3 fois plus.

En outre, ces essences se distinguent par leur composition chimique. Nos expériences démontrent donc que le catalyseur du cracking est un certain composé chimique, formé par l'action mutuelle de l'acide silicique et de l'alumine (acide aluminosilicique).

On obtient des résultats très intéressants en étudiant les catalyseurs produits par co-précipitation d'hydrogels, d'alumine et d'acide silicique, survie de séchage des gels, car, il est possible dans ce cas, de réaliser des catalyseurs dont la teneur en un des composants peut varier de 0 à 100 %. Pour la réaction du *disproportionnement* de l'hydrogène dans l'essence, comme pour la réaction du cracking catalytique de différents types d'hydrocarbures (cumol, décaline, cétène et aussi mélanges d'hydrocarbures correspondant à différentes fractions du pétrole), on peut observer que l'activité du catalyseur passe par un maximum pour une valeur définie et constante du rapport alumine sur acide silicique dans le catalyseur. La figure 3 représente la relation entre les indices d'iode des essences de cracking thermique, traitées par des catalyseurs à des températures différentes et avec une même vitesse volumétrique, et la teneur en alumine du catalyseur.

Des résultats analogues ont été obtenus pour le cracking catalytique. Le rendement maximum en essence et la valeur maximum de la constante de vitesse du cracking du gasoil et des différentes hydrocarbures sont obtenus avec des catalyseurs contenant 30 % d'alumine (fig. 4 et 5). En remplaçant le rapport des poids (30 % Al_2O_3 et 70 % SiO_2) par le rapport moléculaire, nous trouvons quatre molécules d'acide silicique pour chaque molécule d'alumine. Ce composé : *Al_2O_3 — 4 SiO_2 — xH_2O correspond à la composition de la montmorillonite.*

L'étude radiographique des catalyseurs aluminosiliciques synthétiques prouve ([2]) que les catalyseurs obtenus par un mélange de gels hydratés d'hydrate d'alumine et d'acide silicique en proportions définies forment non seulement une masse amorphe, *mais aussi des phases cristallines*, dont la composition est semblable à celle de la *montmorillonite*, du *diaspore* ou de la *bauxite*. Le maximum de montmorillonite se trouve dans les échantillons dont la composition correspond à 30 % Al_2O_3, 70 % SiO_2. Le tableau I donne les rapports moléculaires de Al_2O_3 et de SiO_2 des catalyseurs étudiés par nous, ainsi que la composition minéralogique des phases cristallines.

Tableau I

% de poids du catalyseur		Rapport moléculaire $Al_2O_3 : SiO_3$	Composition minéralogique
Al_2O_3	SiO_2		
10	100	0 : 1	Substance amorphe.
10	90	1 : 15	Diaspore ou bauxite, petite quantité de montmorillonite, substance amorphe (en grande quantité).
16	84	1 : 8.91	Montmorillonite, diaspore ou bauxite, substance amorphe.
30	70	1 : 4.7	Montmorillonite, diaspore ou bauxite, substance amorphe.
50	50	1 : 1.7	La bauxite ou le diaspore prédominent.
100	0	1 : 0	Bauxite ou diaspore.

On peut donc définitivement affirmer que l'activité maximum d'un catalyseur dépend de la formation d'un certain composé bien défini du type montmorillonite. En première approximation le centre catalytique actif du catalyseur aluminosilicique est formé de molécules de composition bien définie, qui résultent de l'action mutuelle de l'acide silicique et de l'hydrate d'alumine, ayant la formule de la montmorillonite :

$$Al_2O_3 . \ 4\ SiO_2 . \ x\ H_2O\ (H_2\ Al_2\ Si_4O_{12} . \ x\ H_2O)$$

Les réactions de cracking catalytique, d'alkylation, de polymérisation, d'isomérisation etc... effectuées en continu, les expériences de laboratoire, ayant pour but l'étude de la cinétique des réactions techniquement importantes, doivent donc procéder de même. Comme les réactions de ce type sont généralement réalisées sous une pression constante et accompagnées, dans la majorité des cas, d'un changement de volume des substances qui prennent

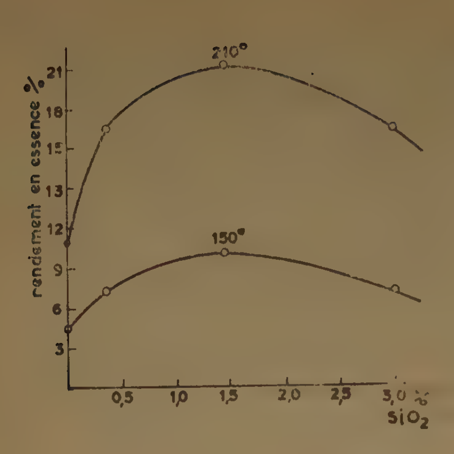


Fig. 1. — Rendement en essence.

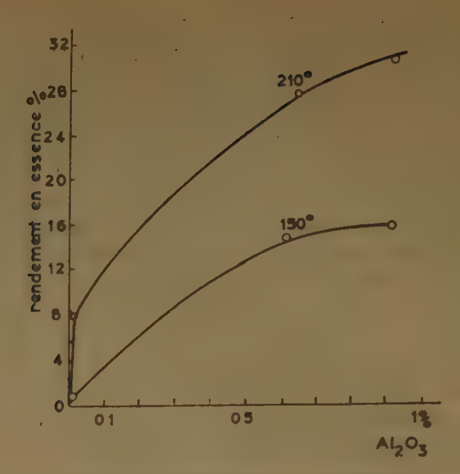


Fig. 2. — Rendement en essence.

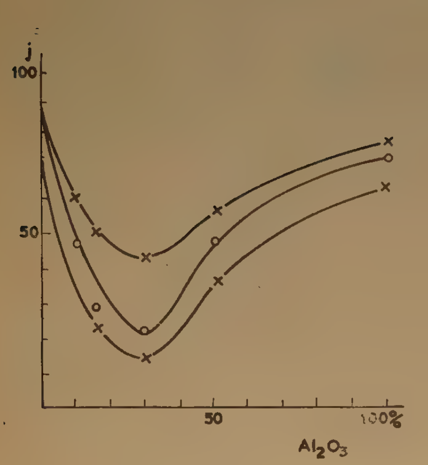


Fig. 3.

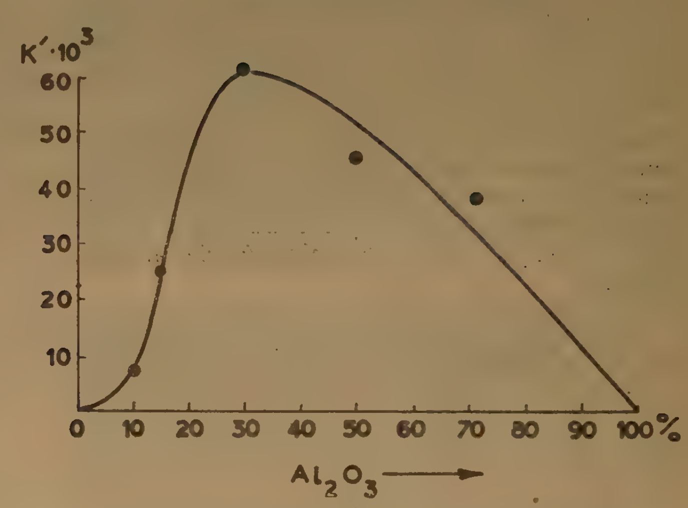


Fig. 4. — Relation entre la constante du cracking du cumène et la composition du catalyseur aluminosilicique.

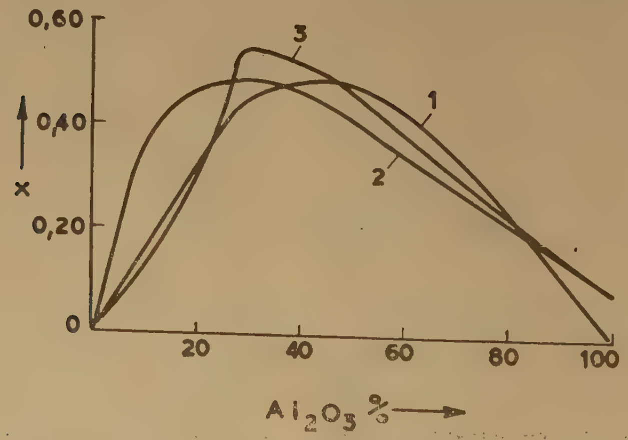


Fig. 5. — Influence de la composition du catalyseur aluminosilicique sur le degré de transformation de la décaline (1), du gasoil (2) et du cétane (3).

part à la réaction, les équations cinétiques de ces processus doivent se distinguer des équations habituelles de la cinétique formelle, qui sont établies à volume constant. En outre, la méthode elle-même, employée pour le calcul de la cinétique des vitesses de réactions procédant en flux, doit être différente de celle employée pour les réactions s'effectuant à Volume constant. Nous avons donné la solution du problème de calcul des vitesses de réactions chimiques procédant en flux dans les deux cas de mécanismes stationnaires et non-stationnaires [3] [4].

Il est facile de montrer que l'équation de continuité pour un flux de gaz, ou de liquide traité par un procédé chimique, doit être formulée de la manière suivante :

$$-\frac{\partial}{\partial l}(C_{Ai}\cdot u) - W = \frac{\partial C_{Ai}}{\partial \tau} \quad (1)$$

l étant la distance comptée à partir du commencement de la zone réactive, u la vitesse linéaire du flux, C_{Ai} la concentration en composé A_i, τ le temps et W, la vitesse du phénomène chimique.

Si l'on donne l'équation de vitesse du phénomène chimique, ainsi que les conditions initiales et des conditions de liaison l'équation (1) nous fournit le moyen de calculer la concentration d'une substance donnée à chaque instant, dans la section donnée ; c'est-à-dire qu'elle permet de calculer la cinétique des processus non stationnaires.

A condition que la quantité de substance initiale dont on alimente le tube réactif soit toujours la même, un état stationnaire s'établit dans le tube quelque temps après qu'on a commencé de l'alimenter avec la substance initiale. A l'état stationnaire les concentrations ne changent pas avec le temps dans l'élément de volume donné, c'est-à-dire que, à l'état stationnaire :

$$\frac{\partial C_{Ai}}{\partial \tau} = 0 \quad (2)$$

Une fois l'état stationnaire établi, la concentration C_{Ai} de chacune des substances prenant part à la réaction ainsi que la vitesse linéaire u du gaz dans la section donnée du tube, dépendront uniquement de la distance l, c'est-à-dire :

$$C_{Ai} = \varphi(l) \qquad U = \Psi(l) \quad (3)$$

L'équation (1), pour l'état stationnaire, sera donc formulée de la façon suivante :

$$-\frac{d(C_{Ai}\,U)}{dl} = W \quad (4)$$

La concentration du constituant A_i peut être formulée :

$$C_{Ai} = \frac{n_{Ai}}{V} \quad (5)$$

n_{Ai} étant le nombre de molécules-gramme de substance Ai, passant par la section donnée par unité de temps et V le volume de mélange réagissant, passant par la même section par unité de temps.

La vitesse linéaire peut être formulée :

$$U = \frac{V}{\rho} \quad (6)$$

En substituant (5) et (6) dans (4) nous obtenons :

$$-\frac{1}{\rho}\,\frac{d\,n_{Ai}}{dl} = W \quad (7)$$

Telle est l'équation cinétique de toute réaction chimique effectuée en continu, formulée en termes généraux. Comme W, qui représente la fonction de concentration, est habituellement une quantité connue, l'équation (7) permet de calculer la concentration de la substance réagissante à toutes les distances voulues par rapport au commencement de la zone réactive. La pression dans les tubes réactifs varie d'ordinaire très peu, de sorte qu'il est permis de considérer que la réaction s'effectue ici à pression constante.

Si la pression varie sensiblement, on peut facilement en tenir compte en considérant P comme fonction de l. Le terme ρdl de la formule (7), peut facilement être remplacé par l'élément de volume dV de l'espace où se passe la réaction, c'est-à-dire qu'on peut écrire $\rho dl = d$V (8). Grâce à cette substitution on peut, à l'aide de l'équation (8), calculer le volume du réacteur nécessaire pour réaliser un degré donné de transformation. Un tel calcul exige évidemment qu'on connaisse d'abord les constantes de vitesse de la réaction donnée.

L'équation (7), qui s'applique bien au calcul des vitesses des réactions homogènes, peut facilement être ramenée à une forme commode pour les vitesses des réactions hétérogènes catalytiques.

On sait que la vitesse W_s de la réaction chimique hétérogène peut être considérée comme la quantité de substance réagissante par unité de temps et par unité de surface du catalyseur. On peut donc écrire :

$$W_s = \frac{W\,\rho\,dl}{d\,S} \quad (9)$$

Dans ce cas ρ est la surface de la section de tube qui n'est pas recouverte par le catalyseur. S = la surface du catalyseur. Mais :

$$dS = S_o dl \quad (10)$$

où S_o est la surface du catalyseur par unité de longueur de couche dans la direction du flux. En substituant (7) et (10) dans (9) nous trouvons :

$$W_s = -\frac{d\,n_{Ai}}{S_o\,dl} \quad (11)$$

L'équation générale de la cinétique de la réaction hétérogène catalytique permet de calculer la vitesse du procédé, à condition que la quantité W_s soit donnée comme fonction de la concentration des substances réagissantes, conformément au mécanisme du procédé. Dans la plupart des cas, le mécanisme de la réaction n'est pas connu dans tous ses détails, et nous sommes donc obligés d'appliquer la théorie d'adsorption de LANGMUIR, pour évaluer la surface occupée par la substance réagissante. En appliquant cette théorie on peut, dans beaucoup de cas, obtenir des équations cinétiques qui s'accordent avec l'expérience, ce qui, malgré tous les défauts de la théorie de LANGMUIR, s'explique par le fait, que les équations cinétiques, obtenues par l'examen des vitesses des processus de formation et de désagrégation des composés superficiels, ressemble formellement aux équations obtenues avec l'isotherme de LANGMUIR, comme nous l'avons prouvé par un exemple de régénération de catalyseurs aluminosiliciques ([5]), ([6]), ([7]).

On sait que dans le cas de réaction hétérogène la quantité de substance réagissante par unité de temps, et par unité de surface du catalyseur, est directement proportionnelle à l'aire occupée par la substance réagissante par unité de surface du catalyseur. Donc, pour les réactions irréversibles :

$$W_s = - \frac{dn_{Ai}}{S_0 dl} = K' \prod_1^n \sigma_{Ai}^{\nu_i} \qquad (12)$$

σ_{Ai} étant l'aire occupée par unité de surface du catalyseur par le composé A_i et ν_i le coefficient stoechiométrique.

Comme la quantité S_0 est constante pour les conditions données de notre expérience, elle peut être introduite dans la constante de vitesse de l'équation (12), que nous écrivons comme suit :

$$- \frac{dn_{Ai}}{dl} = K \prod_i^n \sigma_{Ai}^{\nu_i} \qquad (13)$$

où $K = K'S_0$.

Telle est l'équation cinétique générale des réactions hétérogènes irréversibles procédant en flux. Dans notre travail ([3]) nous avons étudié beaucoup d'exemples de son intégration pour divers cas réels.

La réaction du cracking catalytique des hydrocarbures, ainsi que celle du cracking thermique, peut être considérée comme une réaction irréversible du premier ordre. La formule générale de cette réaction sera :

$$A \rightarrow \nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots + \nu_n A_n$$

A étant la substance initiale, A_i les produits de désagrégation, ν_i les coefficients stœchriométiques, qui, dans une telle formule, peuvent être fractionnaires. Le symbole A peut représenter soit un composé unique, soit un mélange de composés définis. Par exemple, dans le cracking d'une fraction définie de pétrole, A peut représenter cette fraction, c'est-à-dire que toutes les substances faisant partie de cette fraction peuvent être regardées comme une substance unique. Dans le cas examiné plus loin A représente le gasoil. Cette manière de formuler du cracking est commode quand la cinétique du procédé est déterminée par la quantité de substance initiale non transformée. Si l'on suit la vitesse du procédé par les rendements en essence, (ce qui présente un grand intérêt pratique), on ne peut plus considérer les réactions du cracking comme des réactions irréversibles du premier ordre. On doit, dans ce cas, les considérer comme étant des réactions chimiques successives, car les hydrocarbures qui sont formés et ceux qui entrent dans la composition de la fraction sont sujets à une désagrégation subséquente jusqu'aux produits finaux qui sont le gaz et le « coke ». Outre le gaz et les produits de bas point d'ébullition, le cracking donne également des produits de poids moléculaire élevé et le « coke », qui est un mélange d'hydrocarbures lourds et pauvres en hydrogène. Ces produits polymères sont énergiquement adsorbés sur la surface du catalyseur. La réaction de cracking catalytique peut donc être considérée comme étant une réaction hétérogène du premier ordre, caractérisée par une faible adsorption de certains produits de la réaction, ce dont on doit tenir compte en calculant la surface occupée par la substance réagissante. Pour ce cas particulier la solution de l'équation différentielle (13) mène à une équation du type de :

$$K = n_{0A} \frac{B}{b_A l} [- \ln (1 - x) - x] \qquad (14)$$

K étant la constante apparente de vitesse du phénomène, n_0A le nombre de molécules-gramme de gazoil entrant dans la zone réactive par unité de temps, b_A le coefficient d'adsorption caractérisant la substance initiale, $B = \Sigma (\nu_i b_i)$ la somme totale des produits des coefficients stœchiométriques, pour les produits de la désagrégation entravant le procédé, l'épaisseur de la couche de catalyseur, et x le rendement des produits de la désagrégation évalué en poids par rapport à la substance initiale.

Le travail fait par l'auteur en collaboration avec E. KUZNETSAVA ([8]), ([1]), prouve que l'équation (14) peut être très bien appliquée au cracking du gasoil avec les deux types de catalyseurs aluminosiliciques.

L'équation (14) peut être formulée de la manière suivante :

$$n_0 x = - n_0 \ln (1 - x) - K \frac{b_A l}{B} \qquad (15)$$

Cette relation représente une droite dans le plan ($z = - n_0 ln\ (1 - x)$, $y = n_0 x$). Le segment intercepté par cette droite sur l'axe des ordonnées donne la constante apparente de vitesse de la réaction $K'' = \frac{K\ b_A l}{B}$

Les figures (6) et (7) montrent la relation entre y et z dans les cas de cracking catalytique de gasoil paraffinique avec des catalyseurs contenant 5 % Al_2O_3 et 95 % SiO_2, ou 30 % Al_2O_3 et 70 % SiO_2. On voit que l'on a effectivement des droites. Pour des températures différentes, les droites sont parallèles.

Connaissant la relation entre la température et la constante apparente de vitesse, il est facile de déterminer l'énergie apparente d'activation pour le cracking catalytique de ce gasoil. Pour un catalyseur contenant 5 % d'alumine elle est égale à 34,600 cal/mol et, pour un catalyseur contenant 30 % d'alumine, à 30.000 cal/mol.

Dans nos expériences avec un catalyseur aluminosilicique plus actif, appliqué au cracking d'un gasoil provenant d'Emba, effectuées en collaboration avec V. Tretyakova, nous avons obtenu des résultats auxquels l'équation (14) est aussi applicable, comme on peut le voir sur la figure 8. L'énergie apparente d'activation, calculée d'après les données cinétiques, était égale à 17.600 cal/mol. Cette énergie d'activation est faible à cause de l'emploi d'un catalyseur plus actif que celui qui avait servi aux expériences dont nous avons parlé plus haut, et également à cause de la nature chimique de la matière première traitée par le cracking.

Il a été prouvé que l'équation (14) pouvait, tout aussi bien être appliquée dans le cas de cracking d'hydrocarbures individuels en présence de catalyseurs aluminosiliciques synthétiques. Les travaux de K. Toptchiyeva, C. Battalova et de l'auteur [9] prouvent que l'équation (14) s'applique à la réaction du cracking catalytique de la décaline et du cétène, avec des catalyseurs aluminosiliciques de compositions différentes. Ceci ayant été vérifié par nous, les résultats de notre vérification sont démontrés sur la figure 9 et la figure 10. L'énergie apparente d'activation de la réaction du cracking catalytique du cétène avec des catalysateurs aluminosiliciques de composition différente se trouve être constante et égale à 30 cal/mol [10].

Dans le travail que nous avons exécuté en collaboration avec V. Krassivitcheff [11], nous avons démontré que l'équation (14) peut tout aussi bien être appliquée au cracking des isomères géométriques de la décaline avec un catalyseur aluminosilicique (fig. 11 et 12). L'énergie d'activation du cracking catalytique de la cis-décaline était égale à 14.700 cal/mol et de la trans-décaline à 22.200 cal/mol, et pour un mélange à poids égaux d'isomères cis et trans, à 18.400 cal/mol. La différence des énergies d'activation pour la cis et trans-décaline est due à leur structure, l'isomère cis étant plus facilement adsorbé sur la surface du catalysateur, tandis que l'isomère trans exige de l'énergie supplémentaire pour la reconstitution de sa structure.

En étudiant la cinétique du cracking du cumène avec un catalyseur aluminosilicique de composition différente, nous avons trouvé que l'équation (14) pouvait également lui être appliquée, comme on le voit sur la figure 13, basée sur des données obtenues au cours d'un travail accompli par K. Toptchiyeva et l'auteur [12], [13].

Pour pouvoir comparer les constantes de vitesse des réactions exécutées avec des catalyseurs différents, et, par cela même, obtenir une réponse à un chiffre pour le rapport entre l'activité des catalyseurs et leur composition chimique nous avons évalué la surface et la distribution des pores par rayons pour tous les catalyseurs, en mesurant l'adsorption d'alcool méthylique et de benzol ; en certains cas l'évaluation de la surface a été effectuée par la mesure de l'adsorption de substances actives contenues dans des solutions (10, (14), (15). Nous avons établi les constantes de vitesse pour la majorité des réactions que nous avons étudiées, c'est-à-dire : les constantes de vitesse par unité de surface du catalyseur, ce qui permet, comme nous l'avons déjà dit, de déterminer l'influence réelle de la composition chimique des catalyseurs sur leur activité. Tous les catalyseurs de composition différente étudiés par nous ont donné des courbes rapprochées de la distribution des rayons de pores ; les maximums de ces courbes se trouvent à des valeurs de rayon égales à 30-50 Å. Les spécimens les plus actifs se caractérisent par une répartition du volume des pores qui est moins avantageuse pour la réaction. La méthode la plus commode pour évaluer la portion de surface accessible aux hydrocarbures de poids moléculaires élevés est de calculer d'après les isothermes l'adsorption de molécules provenant des solutions de ces hydrocarbures, ou bien de molécules d'une autre classe de composés organiques, avec une structure géométrique du squelette carboné analogue. Pour établir la surface accessible aux molécules de cétène, nous avons appliqué les données d'adsorption des catalyseurs aluminosiliciques de l'acide palmitique dissous dans de l'heptane [10]. La figure 14 montre les isothèmes d'adsorption d'acide palmitique à 20° C. On voit que les dimensions de la surface accessible des catalyseurs étudiés par nous ne dépend pas de leur composition. La figure 15 montre le rapport entre les constantes absolues de vitesse et la composition du catalyseur.

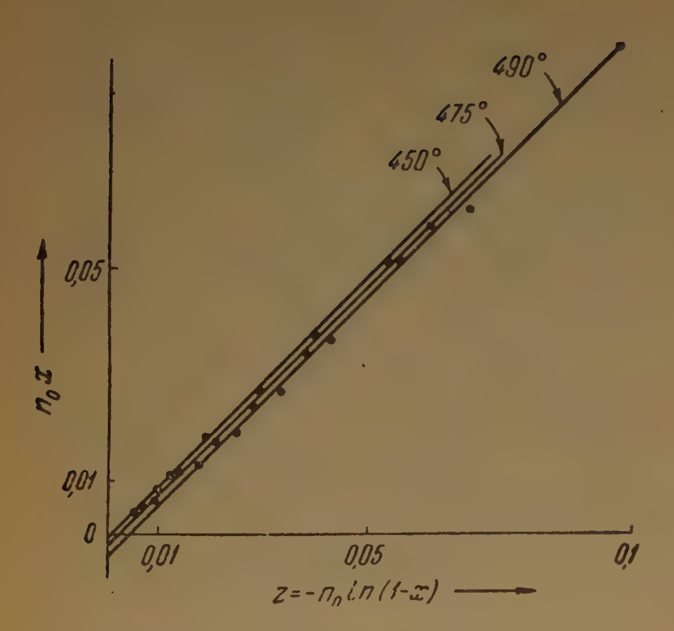


Fig. 6. — Contrôle de l'application de l'équation (1) aux données expérimentales pour un catalyseur composé de 5 % Al_2O_3, 95 % SiO_2.

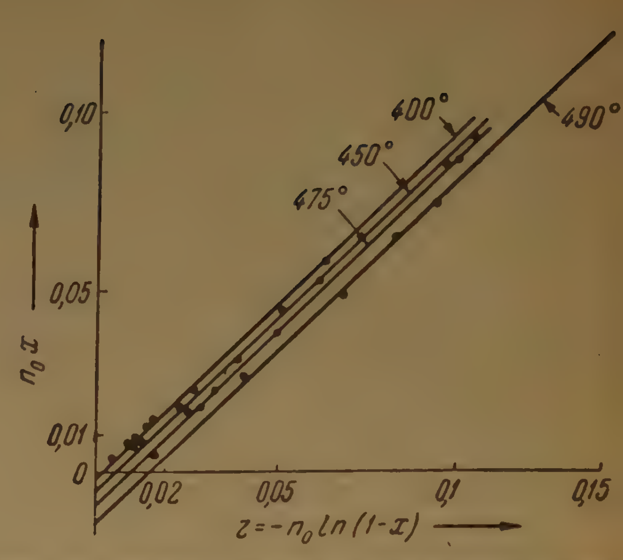


Fig. 7. — Contrôle de l'application de l'équation (1) aux données expérimentales pour un catalyseur composé de 30 % Al_2O_3, 70 % SiO_2.

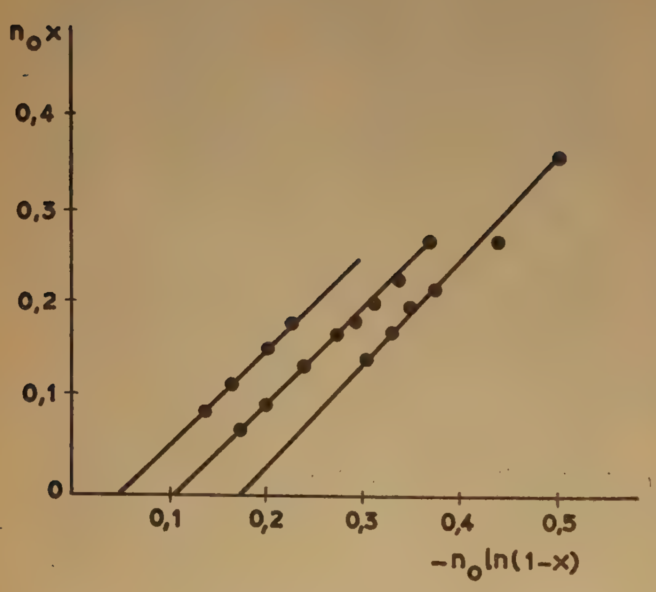


Fig. 8.

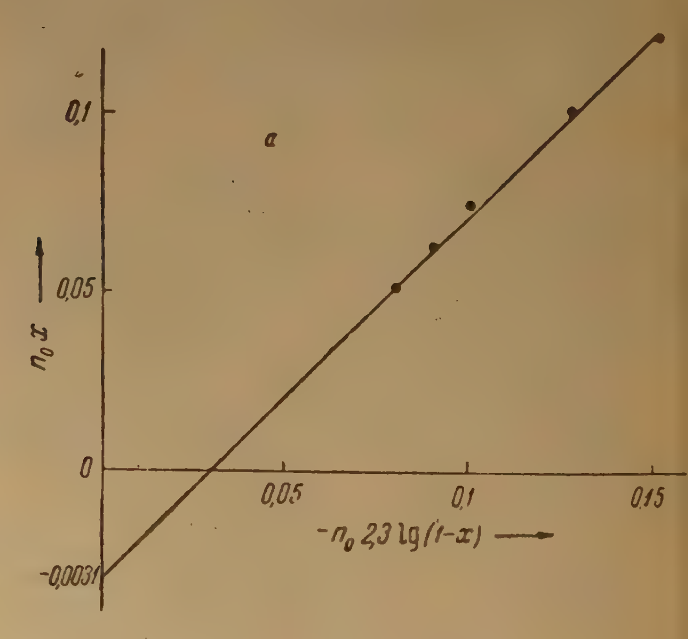


Fig. 9.

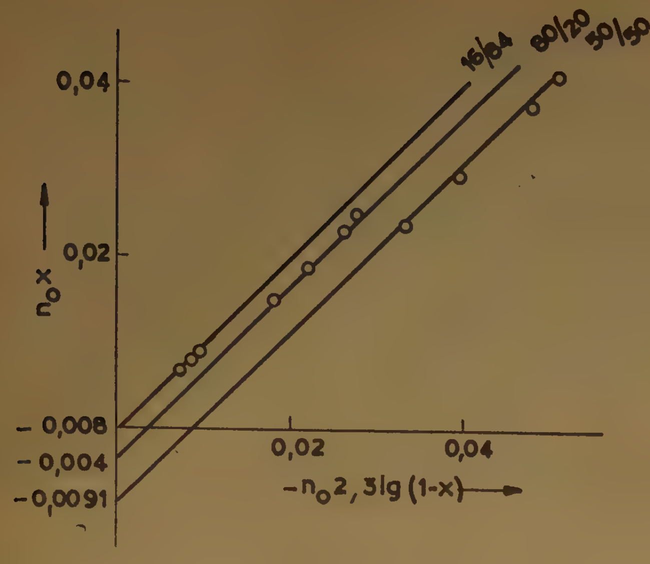


Fig. 10.

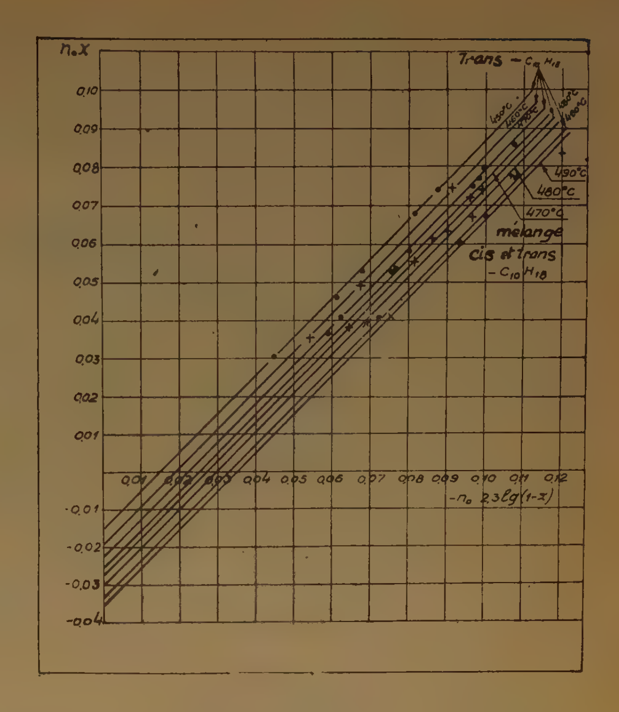


Fig. 11.

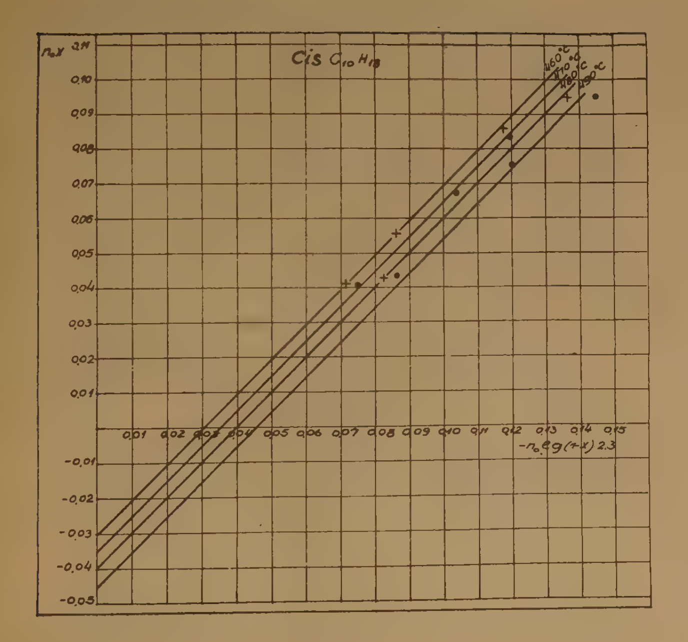


Fig. 12.

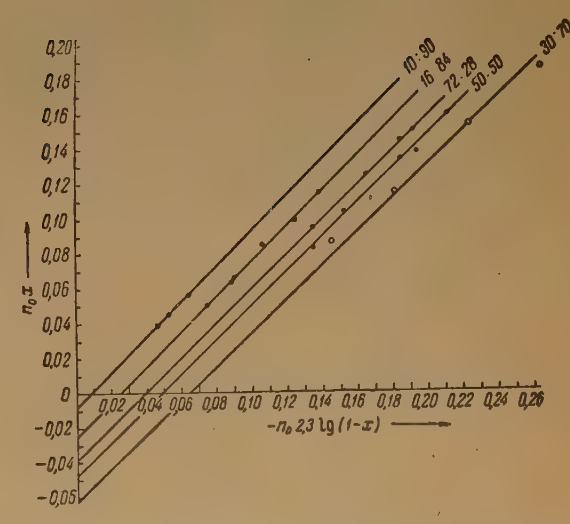


Fig. 13. — La cinétique du cracking du cumène sur des catalyseurs aluminosiliciques de compositions différentes. Les chiffres des droites correspondent au poids du contenu d'alumine (premier chiffre) et d'acide silicique dans le catalyseur. Les points représentent les données expérimentales.

On voit que, pour un catalyseur contenant 30 % Al_2O_3 et 70 % SiO_2, on peut observer un maximum net. La valeur des constantes absolues de vitesse pour la réaction du cracking de cétène prouve que l'activité catalytique des catalyseurs aluminosiliciques de compositions différentes ne dépend pas de la fraction de surface accessible aux molécules réagissantes des hydrocarbures ; elle est due à la nature chimique des aluminosilicates, à leur teneur en un composé chimique déterminé.

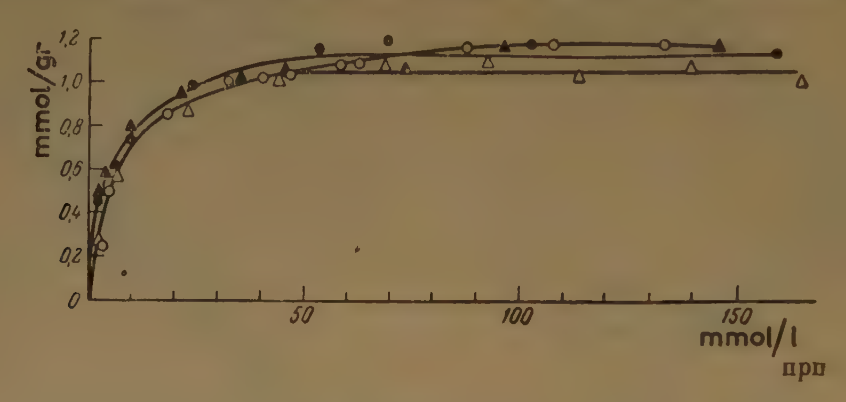


Fig. 14. — Adsorption d'acide palmitique donné par l'heptane à 20° C avec des catalyseurs de compositions différentes. Les chiffres indiquent le rapport entre les poids de Al_2O_3 et SiO_2 dans les catalyseurs.

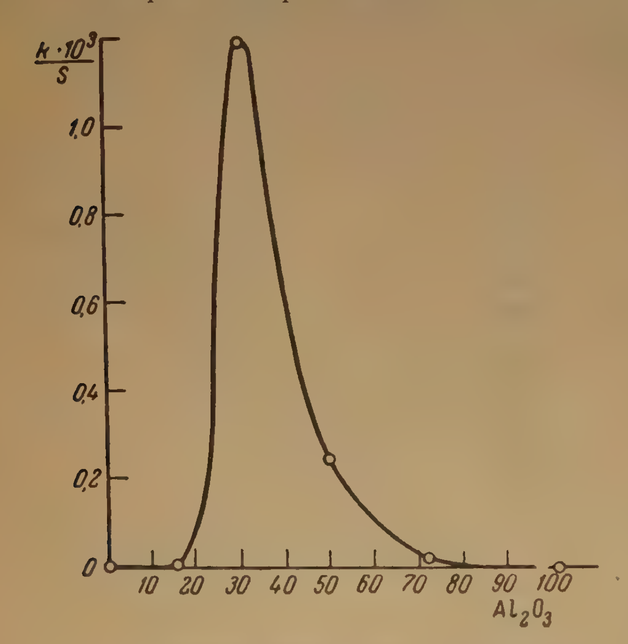


Fig. 15. — Les constantes absolues de vitesse du cracking du cétène à 470° C.

La figure 16 montre comment les valeurs absolues (c'est-à-dire relatives à l'unité de surface du catalyseur) des constantes de vitesse de la réaction du cracking du cumène, ainsi que la réaction de répartition de l'hydrogène dans le benzène, dépendent de la composition chimique des catalyseurs. La surface accessible a été établie pour le cracking du cumène par la méthode Brunauer, Emmet, Teller, d'après les données d'adsorption des vapeurs de benzol ; pour la réaction de répartition de l'hydrogène dans la benzine elle a été établie d'après les données d'adsorption d'alcool méthylique ([14]). Ces données confirment aussi le fait que l'activité catalytique des catalyseurs aluminosiliciques de compositions différentes ne dépend pas de la fraction de surface accessible aux molécules réagissantes des

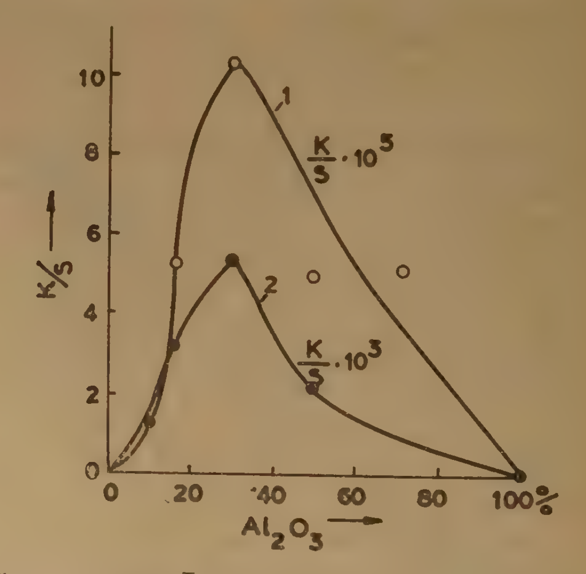


Fig. 16. — Valeurs des constantes absolues de vitesse de la réaction du cracking du cumol (1) et de la réaction de répartition de l'hydrogène (2) pour des catalyseurs de compositions différentes.

hydrocarbures, mais s'explique par la composition chimique des aluminosilicates.

Il est intéressant de noter que l'énergie apparente d'activation de la réaction du cracking des hydrocarbures ne dépend pas de la composition des catalyseurs que nous avons étudiés. La figure 17 contient des données qui montrent comment le logarithme de la constante de vitesse de la réaction dépend de l'inverse de la température dans la réaction du cracking du cétène [10]. On voit que la valeur de l'énergie d'activation est presque la même pour des catalyseurs de compositions différentes. Ce résultat peut s'expliquer par l'uniformité de type des centres actifs des catalyseurs aluminosiliciques qui

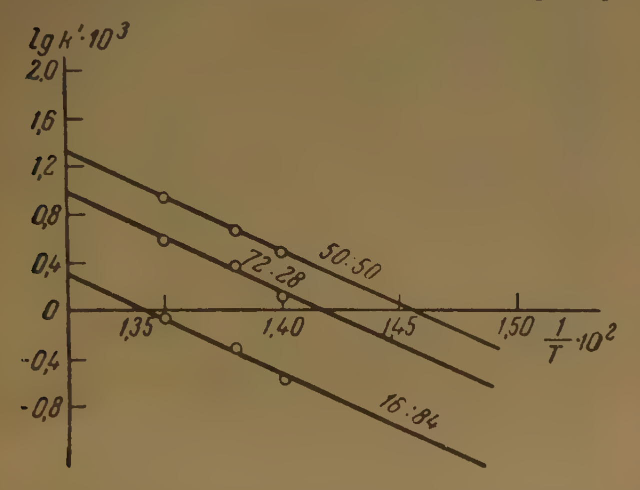


Fig. 17. — Dépendance du logarithme de la constante de vitesse et de l'inverse de la température.

se distinguent par leur teneur en alumine et en acide silicique. Ces résultats prouvent aussi que l'activité des catalyseurs aluminosiliciques synthétiques dépend de la présence d'un composé chimique déterminé (un aluminosilicate) formé pendant la préparation des catalyseurs.

Si l'on juge de la vitesse de réaction du cracking catalytique par le rendement de benzine, ce qui présente un grand intérêt pratique, on ne peut plus considérer la réaction de cracking comme une réaction irréversible simple, car les hydrocarbures formés, qui entrent dans la composition de la fraction de benzine sont sujets à une désagrégation subséquente jusqu'aux produits finaux qui sont le gaz et le « coke ». La quantité des fractions légères formées passe par un maximum dépendant de la quantité de molécules-gramme produites par unité de temps au commencement de la zone réactive. La réaction du cracking catalytique doit donc être considérée comme une réaction hétérogène successive irréversible effectuée en continu. Nous avons donné [16] la solution de la cinétique des réactions successives hétérogènes chimiques dans le flux.

On peut écrire l'équation générale de réaction de cracking catalytique de la manière suivante :

$$A \xrightarrow{K_1} \nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \nu_3 A_3 \xrightarrow{K_2} \nu_4 A_1 + \nu_5 A_2$$

A étant le produit soumis au cracking (par ex. : le gasoil), A_1, le gaz, A_2, les polymères et les molécules lourdes, le « coke », A_3, la fraction d'essence de point d'ébullition correspondent au commencement d'ébullition du gasoil, dont la décomposition subséquente donne les produits A_1 et A_2, ν_i, les coefficients stœchiométriques correspondents : K_1 et K_2 constantes de vitesse des réactions successives. Chaque réaction a un premier ordre. Les équations différentielles de vitesse des deux réactions hétérogènes seront donc formulées de la manière suivante en admettant qu'elles s'effectuent à température constante dans la zone cinétique :

$$N_0 \frac{dx}{dl} = K_1 \sigma_A$$
$$N_0 \frac{dy}{dl} = K_2 \sigma_{A_3} \qquad (16)$$

N_0 étant le nombre de molécules-gramme de la substance initiale A, entrant dans la zone réactive par unité de temps, x la quantité de substance initiale A, transformée à la distance l du début de la zone réactive, évaluée en fraction de la quantité initiale ; y la quantité de substance intermédiaire A_3, décomposée à la distance 1 du début de la zone réactive, évaluée, elle aussi, en fraction de la quantité initiale de substance A, σ_i, la portion de surface occupée par la substance correspondante par unité de surface du catalyseur. On sait que cette dernière quantité peut s'exprimer à l'aide des pressions partielles de tous les composés participant à la réaction. En substituant les formules correspondantes pour σ_i et en résolvant le système des équations obtenues, on peut facilement établir le rendement en produit intermédiaire, en unités relatives. Si $K < 1$ on a :

$$X_{A_3} = \frac{\nu_3}{1 - K} [(1 - x)^k - (1 - x)] \qquad (17)$$

Si $K > 1$, on a :

$$X_{A_3} = \frac{\nu_3}{K - 1} [(1 - x) - (1 - x)^k] \qquad (18)$$

Si $K = 1$, on a :

$$X_{A_3} = - \nu_3 (1 - x) \ ln \ (1 - x) \qquad (19)$$

ou encore :

$$K = \frac{K_2 \ b_{A_3}}{K_1 \ b_A}$$

et b_A est le coefficient d'adsorption de la substance correspondante.

Il est facile, à l'aide de ces équations, de trouver les conditions dans lesquelles le rendement en essence atteint le maximum. D'après l'équation (17), le maximum doit être observé quand la quantité totale de la substance initiale A transformée est égale à X_m racine de l'équation :

$$(1 - X_m)^{K-1} = \frac{1}{K} \tag{20}$$

Dans les cas ou $K = 1$, le rendement maximum en essence est observé quand la transformation générale du produit initial $X_m = 0{,}63$, indépendamment de la température. Pour la réaction du cracking de gasoil provenant de l'Emba, étudié par nous, $K < 1$. Comme nous l'avons déjà dit, dans la réaction de cracking l'adsorption de gaz réagissant est faible, tandis que pour d'autres produits de la réaction (les polymères), elle est forte ; il est facile de formuler l'équation différentielle de la vitesse du phénomène par une équation de droite:

$$Z = \frac{v_2}{v_5} U - K \tag{21}$$

ou bien :

$$Z = - N_0 \left[Kx - (1 - K) \ln (1 - x) + \frac{(1 - x)^K}{K} - \frac{1}{K} \right)$$

$$U = N_0 (1 - K) [- x - \ln (1 - x)]$$

$$K = \frac{K_1 \, b_A \, P \, (1 - K) \, l}{b_{A_2} \, v_5}$$

Comme on peut juger d'après la figure 18, les résultats obtenus par nous se combinent parfaitement avec l'équation (21). Il est possible, à l'aide des données obtenues, de calculer la valeur des constantes de vitesse pour les deux stades. Si nous savons comment ces constantes dépendent de la température, nous pouvons calculer l'énergie d'activation pour les stades correspondants. Nous avons établi que pour le premier stade l'énergie d'activation était égale à 19,500 cal/mol et pour le second, à 33,500 cal/mol.

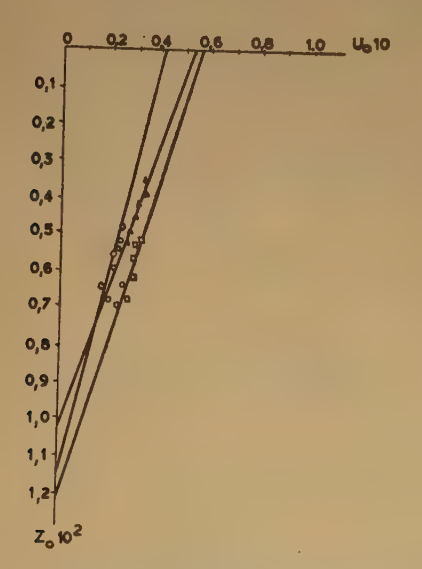


Fig. 18. — Contrôle de l'application possible de l'équation aux données expérimentales.

Pour le cracking catalytique des gasoils nous avons observé des cas ou $K = 1$ et par conséquent les constantes apparentes de vitesse se trouvaient être égales pour le premier et le second stade de la réaction, ce qui entraîne une égalité des énergies apparentes d'activation de tous les deux stades de la réaction.

Ces équations cinétiques nous permettent, non seulement d'obtenir des données intéressantes qui aident à comprendre le mécanisme du cracking catalytique, mais aussi de résoudre plusieurs questions pratiques importantes, par exemple : de calculer les dimensions et la productivité des installations ainsi que la température maximum pour les réactions effectuées sur le plan industriel, avec des catalyseurs stationnaires ou mobiles.

BIBLIOGRAPHIE

(1) G. M. Pantchenkoff. — *Le Messager de l'Université de Moscou* (1948), n° 105.
(2) K. V. Toptchiyeva, G. M. Pantchenkoff et K. G. Zyrine. — *Le Messager de l'Université de Moscou* (1948), n° 6.
(3) G. M. Pantchenkoff. — *Chimie Physique* (1938), **22**, 209.
(4) G. M. Pantchenkoff. — *Chimie Physique* (1952), **26**, 454.
(5) G. M. Pantchenkoff et N. V. Golovanoff. — *Nouv. de l'Ac. Sc. de l'U.R.S.S.* (1951), 1913, n° 10.
(6) G. M. Pantchenkoff et N. V. Golovanoff. — *Nouv. de l'Acad. des Sc. de l'U.R.S.S.* (1952), n° 3, 384.
(7) G. M. Pantchenkoff et N. V. Golovanoff. — *Nouv. de l'Ac. Sc. de l'U.R.S.S.* (1952), 1031, n° 8.
(8) G. M. Pantchenkoff et E. P. Kouznetsova. — *Journ. de l'Ac. Sc.* (1952), **87**, 65.
(9) K. V. Toptchieyeva, C. Battalova et G. M. Pantchenkoff. — *Journ. de l'Ac. Sc.* (1951), **78**, 501.
(10) C. Battalova, G. M. Pantchenkoff, K. V. Toptchiyeva. — *Chimie Physique* (1952), **26**, 903.
(11) G. M. Pantchenkoff et I. V. Krassivitcheff. — *Journ. de l'Ac. Sc.* (1954).
(12) K. V. Toptchiyeva et G. M. Pantchenkoff. — *Le Messager de l'Université de Moscou* (1948), 133, n° 11.
(13) K. V. Toptchiyeva et G. M. Pantchenkoff. — *Journ. de l'Ac. Sc.* (1950), **74**, 1109.
(14) K. V. Toptchiyeva. — *Journ. de l'Ac. Sc.* (1951), **80**, 635.
(15) K. V. Toptchiyeva et G. M. Pantchenkoff. — *Notes Scientifiques de l'Université de Moscou*, éd. 164, *Chimie Physique* (1953), **13**,
(16) G. M. Pantchenkoff et V. S. Tretyakova. — *Journ. de l'Ac. Sc.* (1952), **87**, 237.

DISCUSSION

M. Yves Trambouze. — Lorsque nous avons mesuré l'acidité des gels silice-alumine en fonction de leur teneur en alumine, nous avons trouvé un maximum pour un catalyseur à 30 % environ d'alumine, c'est-à-dire pour une masse de contact que le Docteur PANTCHENKOFF a montré être la plus active (maximum très marqué de la vitesse absolue de cracking). Il semble donc que, si l'on ne peut relier directement l'acidité à l'activité catalytique, il n'y en a pas moins un parallélisme saisissant.

L'alumine présente une certaine acidité de LEWIS et est un catalyseur de cracking. La présence d'un composé silice-alumine est-elle indispensable ? Ne s'agit-il pas d'une certaine forme d'alumine présente dans l'alumine ordinaire et dont la « capacité » à réagir est augmentée par la présence de silice (induction de valence, par exemple).

M. Pantchenkoff. — Les expériences de M. TRAMBOUZE qui ont montré que l'acidité des catalyseurs aluminosiliciques passe par un maximum pour les catalyseurs contenant 30 % d'alumine, sont très intéressantes et concordent avec nos propres expériences, qui montrèrent l'existence d'une activité maximum pour cette même composition de catalyseurs.

Les constantes des vitesses de réaction calculées par unité de surface du catalyseur, ainsi que les rendements en produit du cracking, passent par un maximum pour les catalyseurs contenant 30 % d'alumine.

Les faits suivants indiquent que les centres actifs doivent être constitués par des molécules d'hydroaluminosilicate : 1. bien que le gel de silice pur catalyse la réaction, les produits formés au cours du cracking du gasoil, à côté d'une faible quantité d'essence, sont très différents quant à leur composition des essences obtenues avec des catalyseurs aluminosiliciques ; 2. les expériences effectuées sur des catalyseurs obtenus par dépôt de l'acide silicique sur des aluminosilicates ; 3. l'examen aux rayons X révèle que les catalyseurs les plus actifs contiennent la proportion la plus élevée de montmorillonite.

M. le Goff. — Le calcul du rendement des réacteurs hétérogènes, dans le cas général, conduit à des équations différentielles insolubles. Pour obtenir une solution aussi simple que la relation (15), le Docteur PANTCHENKOFF a dû faire, en cours de calcul, des approximations, dont deux au moins me semblent délicates :

— Pour écrire l'équation (12), on doit admettre que la réaction a uniquement lieu entre films adsorbés, la vitesse de formation d'un composé A, étant proportionnelle à la puissance ν_l *de chacun* des films σ_{Al}.

— Pour passer de l'équation (12) à la solution (15), on doit admettre que la grandeur de chaque film σ_{Al} est conforme au mécanisme de LANGMUIR (la vitesse de formation de ce film est proportionnelle à la concentration du composé Ai dans la phase gazeuse).

On peut se demander, dans quelle mesure, on est autorisé à faire des approximations.

M. Pantchenkoff. — Aucune approximation particulière n'a été faite au cours de l'établissement de l'équation (12). Cette expression est exacte si la réaction a lieu entre molécules adsorbées et si la diffusion ne complique pas le processus, en d'autres termes si la réaction est régie par la cinétique. L'équation (14) est obtenue en substituant dans l'équation (12) l'expression pour la surface σ_{Al}, occupée par la substance réagissante, telle qu'elle est donnée par LANGMUIR. Après avoir effectué cette substitution, nous obtenons donc pour la vitesse de réaction une expression qui contient toutes les approximations inhérentes à la théorie d'adsorption de LANGMUIR. Dans le cas que nous examinons, si l'adsorption du réactif est faible et celle du produit de la réaction importante, il est possible d'obtenir l'équation (14) sans utiliser la théorie de LANGMUIR. Comme je l'ai déjà remarqué dans mon exposé, l'équation (14) concorde bien avec les données expérimentales obtenues au cours de recherches sur la cinétique de réaction de différents types d'hydrocarbures.

M. Turkevisch. — Comment l'empoisonnement du catalyseur se traduit-il dans les équations cinétiques et comment dépend-il de la structure moléculaire des produits initiaux.

M. Pantchenkoff. — On tient compte de l'empoisonnement des catalyseurs par des produits de polymérisation de haut poids moléculaire, en calculant la surface occupée par les molécules du réactif.

On sait que d'après LANGMUIR :

$$\sigma_{Al} = \frac{b\, p_{Al}}{1 + \Sigma\, b p_{Al}}$$

M. Kloosterziel. — Au sujet de la communication du Professeur PANTCHENKOFF, je me heurte à une difficulté et aimerais connaître son point de vue sur le problème suivant. Il a supposé que le centre actif des catalyseurs aluminosilicates a une configuration (composition) bien définie, le nombre des centres actifs variant avec la composition globale du coprécipité. J'en déduis que, si l'on trace la courbe des constantes de réaction pour le craquage d'un hydrocarbure comme le cétane en fonction des constantes de réaction pour un autre hydrocarbure (cumène), on devrait avoir une relation linéaire, en particulier avec les catalyseurs pauvres en alumine pour lesquels la concentration des centres actifs est faible. Autrement dit, les courbes représentant la réactivité en fonction de la composition du catalyseur devraient être homomorphes. Or je constate que les courbes données par PANTCHENKOFF pour le craquage du cétane et du cumène diffèrent, en particulier dans le domaine des faibles teneurs en alumine. Est-il possible de concilier ce résultat avec le postulat du centre actif des aluminosilicates de formulation bien définie ?

M. Pantchenkoff. — La décomposition des différentes classes d'hydrocarbures et les différentes réactions de polymérisation d'isomérisation, de disproportionnement, d'alkylation, etc. peuvent avoir lieu sur des centres catalytiques différents. Par conséquent, les courbes reliant la composition des catalyseurs à la vitesse de réaction pour différents hydrocarbures individuels peuvent ne pas coïncider. En ce qui concerne le cracking de mélanges complexes d'hydrocarbures, vu la présence d'un grand nombre de réactions différentes, ces courbes peuvent se confondre.

M. Limido. — A la suite de la très intéressante communication du Docteur PANTCHENKOFF sur la cinétique des réactions de cracking, je tiens à signaler que l'accord étroit, qu'il a observé entre la théorie et les faits expérimentaux en utilisant l'équation de LANGMUIR pour exprimer la vitesse de réaction, n'est pas un cas isolé. En effet, au cours de nombreux travaux de catalyse effectués à l'Université de Louvain par le Professeur J.-C. JUNGERS et ses collaborateurs et au Laboratoire de Cinétique chimique appliquée de l'Institut Français du Pétrole, telles que des réactions d'hydrogénation, de déshydrogénation, d'hydratation, de déshydratation, etc., sur des catalyseurs métalliques Ni, Cu, Pt, Pd... aussi bien que du type Al_2O_3, ThO_2, Cr_2O_3..., s'effectuant suivant des mécanismes simples ou complexes (équilibrées, consécutives, parallèles), l'expression de LANGMUIR utilisée pour exprimer les résultats a toujours conduit à une concordance étroite entre les courbes théoriques et les résultats expérimentaux.

SUR LA RELATION ENTRE L'ACTIVITÉ CATALYTIQUE ET LA STRUCTURE DES COMPOSÉS COMPLEXES

par L. NIKOLAEV

Pour connaître les lois générales des phénomènes, il faut commencer par l'étude des faits où ces phénomènes se manifestent avec le plus de netteté.

Toutefois l'évolution des conceptions théoriques sur la catalyse montre que le maximum d'efforts a été consacré à l'étude de catalyseurs peu actifs par rapport aux catalyseurs naturels.

L'attention des chercheurs était attirée jusqu'à présent par les catalyseurs cristallins dont l'étude a été couronnée de grand succès.

Le grand mérite de Beeck, A. Balandine et autres, est d'avoir expliqué le rôle des facteurs géométriques en catalyse et d'avoir montré l'importance de la structure périodique des cristaux au point de vue de leurs fonctions catalytiques ([3]).

Néanmoins ces succès n'épuisent pas l'ensemble de ce problème, les substances cristallines elles-mêmes n'étant pas les seules à posséder des propriétés catalytiques.

Il existe certaines données qui indiquent une grande activité catalytique de substances à l'état amorphe.

N. Kobosev étudiant l'activité catalytique des couches très diluées de catalyseurs sur support, a établi que l'activité spécifique (par unité de poids) augmente souvent lorsque diminue la concentration des catalyseurs sur support. L'activité spécifique atteint son maximum avec des couches de catalyseur si diluées que la phase cristalline ne peut se former ([2]).

Selon la théorie des ensembles actifs imaginée par N. Kobosev, la grande activité catalytique est attribuable à des amas amorphes de particules.

Selwood a montré que la susceptibilité magnétique des couches d oxyde de chrome sur l'alumine est presque égale à celle de l'oxyde de chrome en forme de gel ([1]).

Il faut noter qu'en même temps que diminue la concentration des catalyseurs sur support, leur susceptibilité paramagnétique augmente de même que leur activité spécifique. Par conséquent il existe une analogie entre l'état des substances adsorbées et l'état amorphe.

En général la formation d'une phase cristalline n'est pas le facteur unique qui détermine l'activité catalytique.

Si les particules, telles que les atomes des métaux ou les molécules des substances organiques, s'unissent entre elles pour former une structure stable, on peut assister aussi bien à une intensification qu'à un affaiblissement de l'activité catalytique.

Il est indiscutable que des atomes métalliques isolés ne peuvent accélérer la déshydrogénation du cyclo-hexane ; dans ce cas, la formation de la structure est le facteur déterminant la fonction catalytique.

D'autre part l'hémine cristalline est peu active dans la réaction de décomposition de l'eau oxygénée, tandis qu'en solution cette substance est très active.

Dans ce cas la formation d'une structure est un facteur diminuant l'activité.

La même conclusion est valable pour l'anion de l'acide chronique extrêmement actif en solution, mais absolument inactif en tant que constituant du cristal.

Les catalyseurs les plus actifs sont les ferments qui, si on les compare aux catalyseurs employés dans la technique, semblent les plus parfaits. Il est très difficile d'appliquer des principes géométriques, simples et précis, pour expliquer les fonctions des biocatalyseurs ; on peut affirmer *a priori* que pareilles tentatives n'aideront pas à élucider toutes les énigmes de la nature où les phénomènes de la catalyse s'expriment avec le plus d'intensité.

La formation dans la couche superficielle de cristaux ou d'amas de particules des biocatalyseurs, diminue, en règle générale, l'activité catalytique.

Nous avons observé, par exemple, que l'activité spécifique de l'hémine sur un support de charbon, dans la réaction de décomposition de l'eau oxygénée diminue au fur et à mesure de l'accroissement de la concentration superficielle de l'hémine.

Dans ce cas, la formation d'une structure compliquée (telle que la molécule de l'hémine) est le fac-

teur qui détermine l'activité catalytique, mais la formation d'amas de ces molécules diminue l'activité.

Il faut souligner que les catalyseurs cristallins ne sont jamais parfaits ; leurs cristaux présentent, en général, différentes lacunes. On sait que ces dernières jouent un rôle décisif dans les réactions catalytiques.

Dans notre laboratoire, I. Barchevski et moi-même avons montré, par exemple, qu'une quantité minime (10^{-8} %) de plomb et de cuivre pouvait stimuler l'action photocatalytique de l'oxyde de zinc dans la décoloration du bleu de méthylène ([7]).

S. Roguinsky a signalé que tous les catalyseurs, stables du point de vue thermodynamique, se distinguaient en même temps par une faible activité ([8]).

Les catalyseurs cristallins, présentent des lacunes dans leurs réseaux, sont instables et leur activité dépend des défauts dans la structure périodique.

La différence entre les catalyseurs à structure lacunaire et les biocatalyseurs se réduit au rôle joué par la masse entourant les centres actifs. Pour les catalyseurs techniques ce rôle est certainement moins important que pour les ferments.

Ainsi, nous voyons que l'obtention d'un catalyseur possédant une activité élevée est étroitement liée à la formation de particules complexes et à structure apériodique.

L'adsorption des particules sur support, l'adjonction d'addenda variés au cation et l'entrée en combinaison du groupement prosthétique et du support autrement dit, tous les phénomènes conduisant à la formation des catalyseurs actifs entraînent l'expansion de la plage de structure indispensable aux fonctions catalytiques.

L'étude de tous ces problèmes peut s'effectuer fort commodément sur des composés complexes.

Nous avons étudié l'influence exercée par la nature chimique des complexes sur leur activité catalytique.

Nos recherches ont porté sur la décomposition de l'eau oxygénée et sur les réactions d'oxydation de l'acide ascorbique et de l'acide pyrogallique ([5], [6]).

Les résultats de ces travaux ont été publiés entre 1945 et 1951.

Nous avons réussi à montrer que la nature chimique des corps ajoutés exerçait une forte influence sur l'activité catalytique.

Dans notre recherche de complexes d'activité maximum, nous avons mesuré l'activité catalytique de complexes du cuivre, du fer, du zinc, du cadmium et de l'argent, en faisant varier la nature chimique des corps ajoutés.

Il a été démontré que les complexes du cuivre et de différentes amines sont une très grande activité dans la réaction de décomposition de l'eau oxygénée. Il s'ensuit donc qu'ils peuvent être envisagés comme des modèles de groupes actifs des ferments.

Pour cette réaction, la présence d'atomes d'azote dans la sphère de coordination est sans doute très importante pour la manifestation de l'activité catalytique.

Les atomes d'oxygène dans la sphère de coordination du complexe diminuent habituellement l'activité ce celui-ci.

Nous avons étudié les complexes du cuivre avec l'ammoniac, les amines, les composées hétérocycliques, les acides aminés, les amides, les polypeptides et les protéines.

L'activité relative à la réaction de décomposition de l'eau oxygénée, est exprimée dans le tableau ci-dessous en molécules d'eau oxygénée, décomposée au cours de la première minute de la réaction (tab. I).

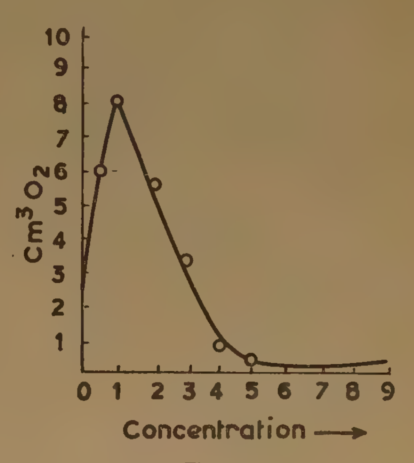


Fig. 1.

Dans tous les cas, la réaction se poursuit conformément à une équation du premier ordre.

Les amines primaires des carbures saturés aliphatiques forment des complexes dont l'activité augmente de l'éthylamine à l'amylamine. Cependant la méthylamine fait exception à cette règle. Il est probable que nous observons, dans ce cas, la manifestation des deux facteurs antagonistes : d'une part, l'allongement de la chaîne carbonée activant le catalyseur et, d'autre part, l'exaltation des empêchements stériques qui agissent en sens inverse.

Les tableaux II-IV montrent l'activité par rapport à l'unité du poids moléculaire des complexes.

La différence entre les structures actives et structures peu actives s'exprime en ce cas le plus nettement.

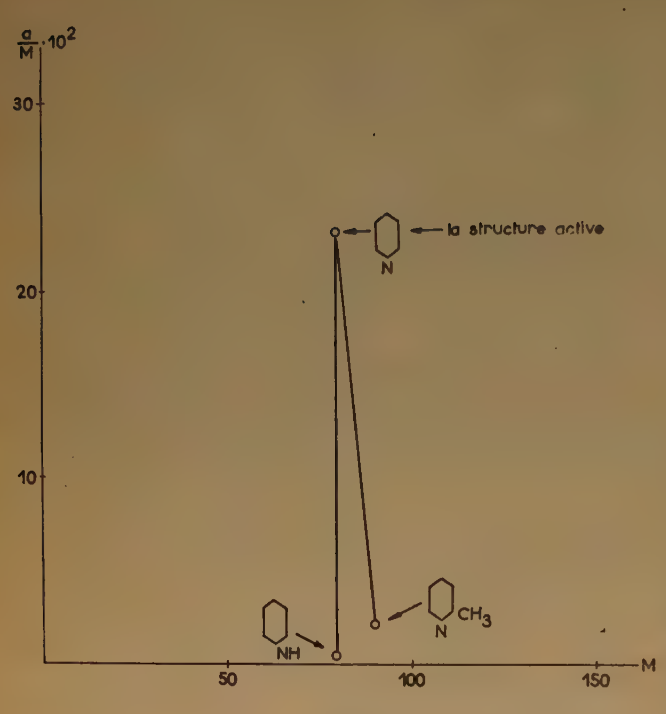


Fig. 2.

Hétérocycles

o : l'activité;

M : poids moléculaire des complexes du cuivre.

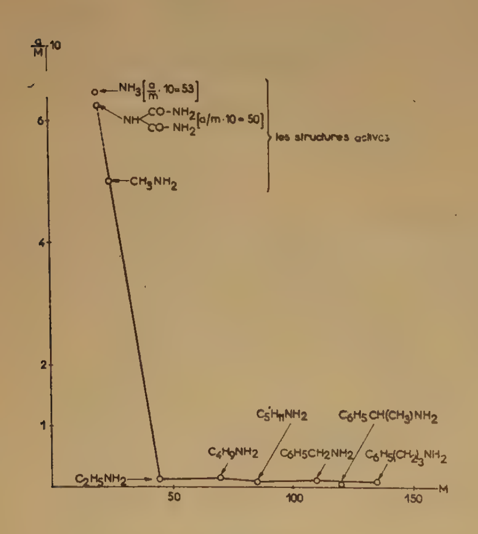


Fig. 3.

Les amines primaires et le biuret.

Par exemple, l'ammoniac, le méthylamine, la diméthyltrimethylendiamine, le biuret forment des complexes très actifs.

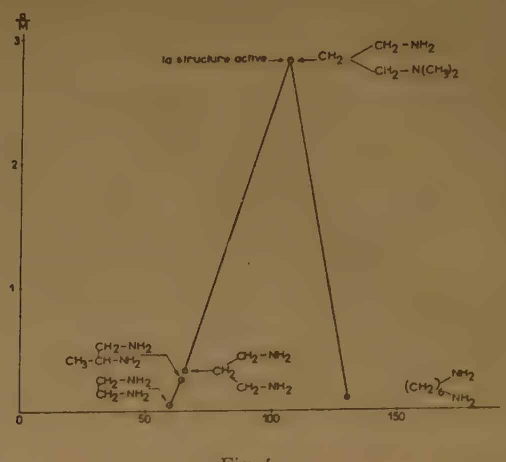


Fig 4.

Diamines

La ramification de la chaîne carbonée conduit pour la même raison à une baisse d'activité. Le rôle des substituants se manifeste avec le plus de netteté dans la confrontation des activités des complexes contenants le groupement phényle et le groupement méthyle (tab. V).

TABLEAU. 5

$C_6H_5\ (CH_2)_3\ NH_2$	— 90
$CH_3\ (CH_2)_3\ NH_2$	— 60
$C_6H_5\ CH_2\ NH_2$	— 63
$CH_3\ CH_2\ NH_2$	— 31.5

Ces résultats montrent que la substitution du groupement méthyl par le groupement phényl augmente l'activité.

Une augmentation considérable de l'activité peut être obtenue par la formation de cycles comprenant un ion central.

Le passage de l'éthylène-diamine au triméthylène-diamine correspond à une augmentation d'activité de près de vingt fois.

Une augmentation supplémentaire de huit fois apparaît à la suite de l'adjonction à l'azote de groupements méthyle (mais non de groupements éthyle). On voit donc pourquoi la diméthyltriméthylène-diamine est l'un des apports les plus actifs au point de vue de l'action catalytique.

Cependant ce complexe est instable et se décompose très vite en solution dans l'eau oxygénée.

L'activité des complexes contenant l'héxaméthylène-diamine est moindre car il ne comprend pas de structure cyclique.

Le modèle qui a manifesté la plus grande activité a été le complexe biurétique du cuivre. Le composé est très instable et l'excès de biuret en solution diminue son activité.

C'est la raison qui a empêché dans ce cas de procéder d'une manière très précise, aux mesures d'activité. La valeur approchée de l'activité est voisine de 1.200.

TABLEAU 6

Nature du composé	Activité
$CH_3\ CH\ (NH_2)\ COOH$	0,001
$CH_3\ CH_2\ CH\ (NH_2)\ CH_2\ COOH$	0,7
$CH_3\ CH_3\ (NH_2)\ CH_2\ COOH$	2,5
NH_3	800
$CH_3\ NH_2$	160
$C_2\ H_5\ NH_2$	31,5
$C_4\ H_9\ NH_2$	60
$C_5\ H_{11}\ NH_2$	150
$NH_2 — (CH_2)_2 — NH_2$	5
$NH_2\ (CH_2)_3 — NH_2$	91
$N(CH_3)_2 — (CH_2)_3 — NH_2$	720
$N(C_2\ H_5)_2 — (CH_2)_3 — NH_2$	40

TABLEAU 7

Nature du composé	Activité
$NH_2 — (CH_2)_6 — NH_2$	2,5
$NH_2\ C_2\ H_4\ OH$	2
$NH\ (C_2\ H_4\ OH)_2$	2,7
$N(C_2\ H_4\ OH)_3$	12
$C_6\ H_5\ (CH_2)_3\ NH_2$	90
$C_6\ H_5 — CH_2 — NH_2$	63
$HN\langle^{CO — NH_2}_{CO — NH_2}$	1200
⬡ N	80
⬡ NH	1,2

Nous avons étudié, en outre, les complexes du cuivre avec la diglycylglycine, le triglycylglycine et l'albumine, au point de vue de leur activité dans la réaction de décomposition de l'eau oxygénée ([4]).

Ces complexes sont peu actifs, mais il est à remarquer que le complexe avec un tétrapeptide catalysait à peu près de la même façon que le complexe avec l'albumine.

On peut donc considérer que les polypeptides de l'albumine qui forment un complexe actif sont probablement composés de tétrapeptides.

Il faut faire attention à la dépendance qui existe entre l'activité catalytique des complexes et de la concentration de l'amine libre.

L'activité catalytique s'élève d'abord avec la concentration de l'amine en solution, atteint un maximum et puis commence à diminuer.

Ce phénomène s'explique probablement par la formation d'un complexe avec l'indice de coordination six (6).

Le complexe du cuivre avec la pyridine montre cette dépendance de façon plus nette (fig. 7).

Tous les complexes actifs se caractérisent par l'indice de coordination quatre (4).

Il est à signaler que les complexes du cobalt à indice des coordination six (6) sont peu actifs, car toutes les places disponibles sont occupées.

Les complexes du fer avec l'ammoniac et les amines sont très facilement décomposés par l'eau ; c'est la raison pour laquelle l'action de ces complexes sur l'eau oxygénée n'a pas été étudiée.

Néanmoins, en étudiant les fonctions catalytiques de nitroprussiate on peut observer l'influence de l'atome d'azote ammoniacal sur les fonctions catalytiques du fer.

Le nitroprussiate est peu actif ; il ne contient pas dans la sphère de coordination de molécules d'ammoniac ou d'amines.

Cependant en mélangeant une solution de nitroprussiate et d'ammoniac, on obtient un complexe, comprenant dans la sphère de coordination une molécule d'ammoniac. Nous avons pu nous assurer que ce complexe agit très activement sur la décomposition de l'eau oxygénée.

D'autres métaux (par exemple le zinc, le cadmium, l'argent) forment avec l'ammoniac et les différentes amines des complexes. L'activité de ces complexes change lorsqu'on substitue une amine à une autre d'après les mêmes lois qui régissent les complexes de cuivre.

L'activité oxydante de l'ion de fer bivalent dans les réactions d'oxydation de l'acide ascorbique,

s'accroît si l'ion métallique entre en complexion avec la pyrocatéchine.

Les complexes du fer avec l'antipyrine manifestent aussi dans cette réaction une activité considérable.

L'activité du cuivre dans les réactions d'oxydation peut être augmentée si on le fait entrer dans des complexes avec l'histidine et l'insuline.

Une augmentation d'activité dans les réactions d'oxydation, s'obtient généralement avec plus de difficulté que dans le cas de la réaction de décomposition de l'eau oxygénée.

Dans ce cas, la relation entre l'activité et la structure des corps ajoutés se manifeste d'une façon moins nette.

Pour caractériser d'une manière générale l'action des catalyseurs complexes, il faut noter que ces corps (modèles des catalyses) ne sont stables que dans la solution contenant un excès d'amine. Tous les complexes du cuivre se décomposent dans la solution d'eau oxygénée et, habituellement, les complexes les plus actifs se décomposent le plus facilement. Par exemple, le complexe du cuivre avec l'éthanolamine est relativement stable et en même temps peu actif ; les complexes avec l'ammoniac ou dimethyl trimethylendiamine sont instables et sont très actifs, etc...

En général on peut affirmer que la stabilité du complexe diminue lorsque leur activité augmente.

C'est le peroxyde du cuivre qui se forme dans la réaction de décomposition des complexes du cuivre en solution d'eau oxygénée. Il faut noter que la formation du peroxyde du cuivre caractérise la décomposition des complexes actifs ; les complexes peu actifs se décomposent en formant les produits variés d'oxydation des substances ajoutées.

Par exemple, l'éthanolamine et diéthanolamine s'oxydent plus vite que l'ammoniac ou la méthylamine.

D'autre part, tous les catalyseurs complexes sont très sensibles par rapport aux changements qui se produisent dans la sphère de coordination.

Le complexe du cuivre avec la pyridine peut servir d'illustration de cette règle.

L'adjonction à l'azote d'un atome d'hydrogène réduit l'activité de près de 80 fois. Cela montre qu'en agissant dans ce complexe sur l'atome d'azote, on peut faire varier l'activité dans un domaine très étendu. L'atome d'azote est « le point sensible » du catalyseur. On sait fort bien que les phénomènes analogues sont largement répandus en catalyse biologique.

Le mécanisme de la décomposition de l'eau oxygénée consiste probablement dans l'adjonction au complexe de deux molécules d'eau oxygénée, avec recombinaison ultérieure des atomes d'oxygène à l'intérieur de la sphère de coordination.

Cette hypothèse, fondée sur les données d'analyse cinétique, coïncide avec l'expérience ; il est possible parfois d'obtenir des composés intermédiaires contenant deux molécules d'eau oxygénée.

A. Sytchev et l'auteur ont mesuré l'énergie d'activation de la décomposition de l'eau oxygénée en présence des complexes du cuivre avec l'éthanolamine, la diéthanolamine et la méthylamine. Rappelons que dans tous ces cas, la réaction de décomposition de l'eau oxygénée suit l'équation de premier ordre.

L'activité catalytique varie de un à cent, tandis que l'énergie d'activation reste pratiquement invariable et égale à l'énergie d'activation de la décomposition thermique de H_2O_2 (à savoir 16 kcal).

L'auteur a étudié, de même, les fonctions catalytiques des formes stéréoisomériques des complexes tetraminoacide du cobalt. Il a été établi que les formes cis et trans, de ces sels étaient caractérisés par différentes valeurs de l'activité dans les réactions d'oxydation, mais l'énergie d'activation reste la même. Ce sont, par conséquent, les différences délicates de structure de ces complexes qui conditionnent seulement les différences de leur activité (fig. 8 et 9).

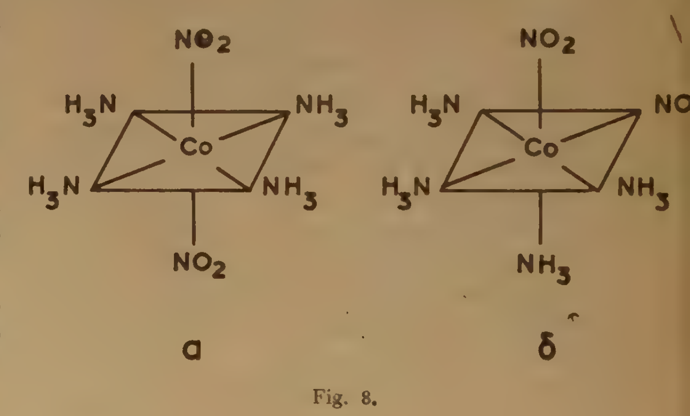


Fig. 8.

Le problème de l'augmentation de l'activité des catalyseurs complexes est encore très difficile. Il est peut-être lié au passage à des complexes de plus en plus compliqués.

Nous ne connaissons cependant pas la voie à suivre pour atteindre facilement le but proposé. Il reste cependant hors de doute qu'il faut agir pour cela

sur « les points sensibles » des modèles de biocatalyseurs. En agissant sur d'autres éléments de structure on n'obtient que des effets insignifiants (par exemple l'influence de la chaîne latérale sur l'activité de la vitamine K).

Les tentatives d'activer les catalyseurs complexes par adsorption s'avèrent rarement efficaces.

L'orientation aléatoire des molécules du catalyseur sur support favorise rarement l'action désirée sur les « points sensibles », aussi l'adsorption de complexes du cuivre sur différents supports diminue-t-elle habituellement leur activité catalytique.

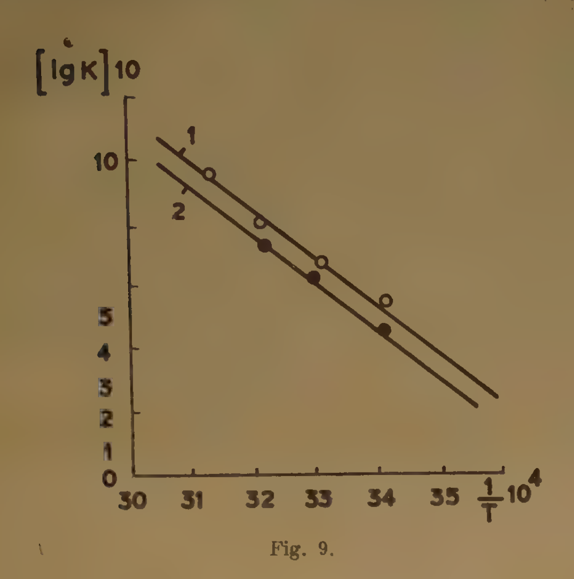


Fig. 9.

Certains complexes du fer (en particulier l'hémine) peuvent être activés par adsorption sur du charbon.

Cependant l'adsorption sur charbon des phtalocyanines du cuivre et du fer n'active pas ces derniers complexes.

Notons l'activation de l'ion cuivre par adsorption sur des supports organiques qui contiennent des groupes CO et NH, activant cet ion en tant que partie constitutive du complexe.

De même l'ion cuivre est activé par adsorption sur indigo.

CONCLUSION

1. La formation de complexes est un facteur qui permet de faire varier dans des très larges limites l'activité catalytique des ions métalliques.

2. Les complexes contenant quatre atomes d'azote dans la sphère de coordination sont particulièrement actifs.

L'introduction d'un atome d'oxygène dans cette sphère diminue l'activité catalytique.

3. Certaines structures formées par l'ion central et les addenda possèdent une très grande activité ; ce sont les complexes qui contiennent dans la sphère de coordination le biuret et la triméthylène-diamine.

4. Tous les catalyseurs actifs sont très sensibles à des changements infimes de leur structure.

Cette particularité dénote les liaisons internes entre les atomes formant la structure active.

5. Il est à signaler que l'énergie d'activation dans les réactions catalysées par des complexes du cuivre est pratiquement indépendante de la nature des addenda.

BIBLIOGRAPHIE

(1) P. M. Selwood. — *Advances in catalysis* (1951), v. 3.
(2) N. Kobosev. — *J. Phys. chem. U.R.S.S. T.* (1939), 13.
(3) A. Balandine. — *Recueil commémoratif de l'Ac. Sci. U.R.S.S.* (1947), p. 637.
(4) L. Nikolaev. — *Vectmik Moscovscogno universiteta* (1948), n° 10.
(5) L. Nikolaev. — *J. Phys. Chem. U.R.S.S.* (1951), n° 12.
(6) L. Nikolaev. — *J. Phys. Chem. U.R.S.S.* (1953), n° 10.
(7) L. Nikolaev et I. Borchtchevsky. — *J. Phys. Chem. U.R.S.S.* (1954), n° 2.
(8) S. Roguinsky. — *Adsorption et catalyse* (1948), (Moscou), en russe.

DISCUSSION

M. Natta. — La communication du Professeur Nikolaev nous introduit dans le domaine de la catalyse homogène en mettant en évidence l'importance de la formation de complexes.

Nous avons eu l'occasion d'étudier la réaction d'oxosynthèse :

$$CHR = CHR + CO + H_2 \rightarrow CHR - CHR - CHO$$

d'abord avec catalyseurs solides (cobalt supporté sur kieselguhr), ensuite avec des catalyseurs agissant en phase homogène. pour lesquels on a remarqué une activité catalytique due à la présence de complexes. Les catalyseurs les plus actifs sont les cobalt-carbonyle $Co_2(CO)_8$ et $CoH(CO)_4$. Les mesures cinétiques ont démontré que la réaction, pour des pressions entre 10 et 200 atmosphères est d'ordre un par rapport à la pression de l'hydrogène et d'ordre un par rapport à l'inverse de la pression de l'oxyde de carbone, ce qui a été interprété par le mécanisme suivant de réactions :

$$Co_2(CO)_8 + C_2H_4 \rightleftharpoons Co_2(CO)_7(C_2H_4) + CO$$
$$Co_2(CO)_7(C_2H_4) + H_2 \rightarrow 1/2\ Co_4(CO)_{12} + CH_3 - CH_2 - CH_6$$
$$1/2\ (Co_4(CO)_{12} + 2\ CO \rightarrow Co_2(CO)_8.$$

La première réaction correspond à un équilibre, qui rétrograde pour les pressions élevées d'oxyde de carbone. La seconde réaction est lente et la troisième est rapide.

Les cobalt-carbonyle dissous dans un solvant sont des catalyseurs bien plus actifs que le cobalt métallique supporté dans l'oxosynthèse.

M. Haïssinsky. — Dans les expériences du Professeur Nikolaev, l'instabilité des complexes est parallèle à l'activité catalytique de décomposition. On pourrait alors se demander si, dans le cas des complexes ammoniacaux, la décomposition n'est pas influencée aussi, en dehors de la structure, par l'ammoniaque dégagée et par le pH ?

M. Nikolaev. — L'influence de l'ammoniaque qui peut se produire à la suite de l'hydrolyse des amines est petite, car l'hydrolyse des amines utilisées est faible. Nous avons comparé entre elles les données obtenues pour des valeurs identiques de pH.

M. Schuit. — 1. On peut imaginer le mécanisme suivant pour la dissociation de H_2O_2 :

$$Me^{+} + H_2O_2 \rightarrow Me^{++} + OH^{-} + OH$$

les radicaux OH réagissant alors par réaction de chaîne.

Cette réaction ne peut se développer si l'ion métallique est entouré complètement. Un tel mécanisme serait capable d'expliquer : *a*) l'inefficacité pour la catalyse des ions coordinés ; *b*) le fait que l'énergie d'activation est trouvée égale pour tous les catalyseurs.

2. M. Brackman, à l'Université de Leyde, a étudié l'oxydation du phénol par l'oxygène sous l'influence des catalyseurs comparables à ceux du Professeur Nikolaev. Il a trouvé que la morpholine

$$HN\begin{cases} CH_2 - CH_2 \\ CH_2 - CH_2 \end{cases}O$$

substance étroitement apparentée à la diéthanolamine utilisée par M. Nikolaev

$$HN\begin{cases} CH_2 - CH_2\,OH \\ CH_2 - CH_2\,OH \end{cases}$$

était exceptionnellement efficace. Est-ce que M. Nikolaev a des données sur l'action de cette substance dans ses expériences ?

M. Nikolaev. — Le choix du mécanisme de la réaction doit être basé sur les données expérimentales. Le schéma de recombinaison de Kobozev nous parait probable parce qu'il a été possible d'isoler les produits intermédiaires d'addition de l'eau oxygénée aux complexes et parce que leur activité décroît quand la concentration des amines dans la solution augmente. D'une manière générale on ne peut pas exclure la possibilité d'une contribution de réactions en chaîne.

M. Haïssinsky. — Dans le cas des complexes organiques, ne peut-on pas admettre que les composés intermédiaires soient des peroxydes. En effet, d'après des expériences faites sur la formation et la décomposition de l'eau oxygénée par les radiations ionisantes, en présence de composés organiques, on sait que les peroxydes jouent un rôle très important.

M. Nikolaev. — La formation de peroxydes organiques comme produits intermédiaires est parfaitement possible. Dans certains cas les produits intermédiaires d'addition de l'eau oxygénée pouvant être considérés comme des composés du type peroxyde.

ACTIVITÉ CATALYTIQUE DES MÉTAUX EN RAPPORT AVEC LA RÉACTION D'OXYDATION DE L'HYDROGÈNE

par G. K. BORESKOV

La détermination de la relation entre l'activité catalytique des métaux et leur position dans le système périodique de D. I. MENDÉLÉEV est d'un intérêt essentiel pour la théorie de la catalyse.

Ces dernières années il a été entrepris de nombreuses recherches portant principalement sur les réactions d'hydratation [1] et échange isotopique d'hydrogène [2], pour comparer l'activité catalytique de différents métaux.

Dans mon rapport, je présente quelques résultats de recherches sur l'activité catalytique des métaux en relation avec la réaction d'oxydation de l'hydrogène. Les conditions de réactions d'oxygénation limitent naturellement le nombre des métaux qui peuvent être employés comme catalyseurs sans transformation en oxydes.

Malgré de nombreuses recherches, la cinétique de l'oxydation catalytique de l'hydrogène n'est pas complètement définie. Même dans le plus simple cas où l'hydrogène est en grand excès, elle change considérablement pour un même métal en fonction de la température et de la concentration de l'oxygène. Cela oblige à rechercher, pour chaque cas individuel, dans quelle mesure ces facteurs influent sur la vitesse de la réaction.

Pour la comparaison quantitative de l'activité de différents métaux, nous l'avons rapportée à l'unité de surface, c'est-à-dire que nous employons l'activité catalytique spécifique.

Pour certains métaux on a déterminé les limites des variations possibles d'activité catalytique spécifique des catalyseurs d'une composition constante en fonction de la méthode de préparation, de la grosseur des cristaux et d'autres facteurs.

Méthodes de recherches.

Pour la recherche de l'activité catalytique, on employa la méthode de circulation qui permet de mesurer la vitesse de la réaction dans des conditions stationnaires, constantes pour toute la couche du catalyseur [3]. Le schéma de l'installation est donné par la figure 1. Dans un système fermé comportant un appareil de contact 1 chauffé par un liquide bouillant et un engin 4 refroidi par la glace et l'alcool, on réalise à l'aide d'une pompe électromagnétique en verre 2, la circulation d'un mélange gazeux de composition donnée. La vitesse de circulation était mesurée dans un rhéomètre 5. Au début des expériences le système était rempli d'hydrogène, d'oxygène ou d'un gaz inerte. Puis, de l'électrolyseur 3, il était continuellement introduit dans le système de l'hydrogène et de l'oxygène en proportion stoechiométrique. La rapidité de leur amenée était déterminée par l'intensité du courant traversant l'électrolyseur, mesuré à l'aide d'un ampèremètre.

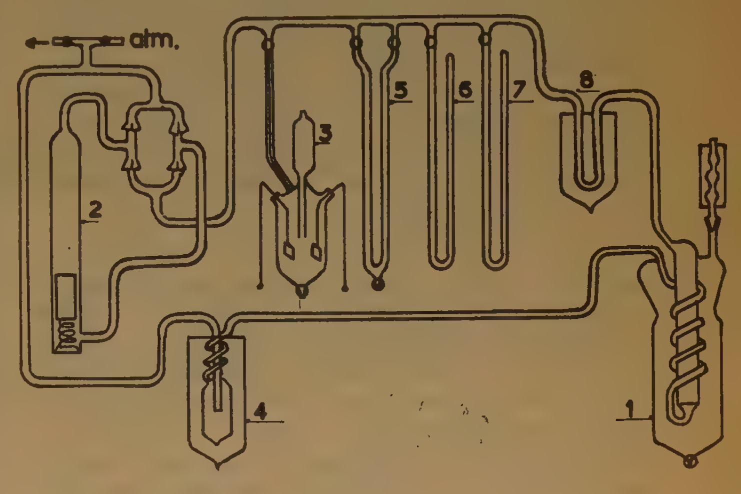


Fig. 1.

La vitesse de circulation dépassait de beaucoup la quantité de réactifs introduits, de sorte que le degré de gazéification et la composition du gaz changeaient très peu au cours d'un passage à travers la couche du catalyseur.

Puisque les gaz réactifs étaient introduits dans le système à une vitesse constante, leur concentration dans le gaz circulant augmentait jusqu'à ce qu'elle ait atteint un degré stationnaire ; la vitesse de réaction était alors égale à la quantité du mélange réactif introduit dans le système. Cet état pouvait se maintenir autant de temps qu'on le désirait.

Au fur et à mesure de l'augmentation de la pression dans le système (mesurée au manomètre 6), on déterminait la composition du gaz circulant relativement à celle du mélange initial, avant le début de l'introduction du mélange réactif et, d'après la charge de l'électrolyseur, la quantité du mélange oxygène-hydrogène.

En faisant varier la charge de l'électrolyseur, il était facile de déterminer la relation entre la vitesse de réaction et la composition du mélange soumis à des réactions.

Les principaux mérites de cette méthode sont :

1. Mesure directe de la vitesse de réaction ; 2. possibilité de mesurer l'activité catalytique dans des conditions stationnaires qui peuvent être maintenues longtemps ; 3. possibilité de maintenir une composition constante du gaz et une température permanente dans toute la couche du catalyseur. Ce dernier avantage permet d'effectuer la réaction hydrogène-oxygène, même avec des catalyseurs actifs dans le domaine de la cinétique chimique, en excluant l'influence gênante des processus de transfert. Cela a été démontré par mesure directe de la température de la surface du catalyseur et par la non influence de la rapidité de la circulation dans le système, du mélange en réaction sur la vitesse de réaction.

Cinétique de l'oxydation catalytique de l'hydrogène sur les métaux.

Les résultats de nombreuses recherches sur la cinétique de l'oxydation catalytique de l'hydrogène témoignent de la complexité du processus, de la difficulté de reproduire des résultats obtenus et de les généraliser sous forme d'équations cinétiques applicables à un intervalle quelconque du domaine composition du mélange soumis à réaction [4].

C'est pourquoi nous avons jugé nécessaire de poursuivre certaines recherches cinétiques en ce qui concerne cette réaction sur des métaux nous intéressant, en employant la méthode décrite ci-dessus.

Pour la plupart des métaux, les mesures de la vitesse de réaction ne sont pas possibles qu'avec un grand excès d'hydrogène dans le mélange. On a trouvé que dans ces conditions, (faibles concentrations en oxygène), avec la plupart des métaux soumis aux expériences, la vitesse de réaction était directement proportionnelle à la concentration en oxygène. Lorsque la concentration en oxygène augmente jusqu'à une certaine limite, la vitesse de la réaction sur le fer, le cobalt et le nickel, diminue (fig. 2). Cette diminution s'accompagne du changement de l'ordre de la réaction qui passe de un à zéro et par une augmentation considérable de l'énergie d'activation.

La concentration limite de l'oxygène à laquelle commence le passage vers l'ordre zéro, augmente par élévation de température et dépend de la nature du métal. La diminution de l'activité catalytique lors de l'augmentation de la concentration en oxygène est complètement réversible et n'est pas liée à la formation d'oxyde.

Le changement des propriétés catalytiques du métal est apparamment provoqué par une augmentation de la concentration de l'oxygène à sa surface.

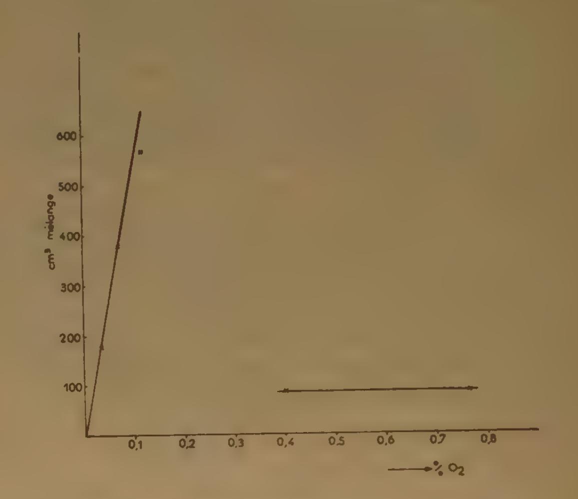


Fig. 2. — Mélange oxyhydrogène.

L'oxygène a aussi une action considérable sur l'activité catalytique d'autres métaux, en particulier du platine. Par exemple, le platine exposé à l'air possède d'abord une activité catalytique faible, s'accroissant très lentement au cours d'expériences à 100°.

Si on enlève l'oxygène de la surface du platine par traitement à l'hydrogène à 500°, l'activité catalytique s'accroît et elle est d'autant plus considérable que plus long a été le traitement à l'hydrogène. Cependant, l'activité élevée obtenue après un long traitement à l'hydrogène s'abaisse graduellement au cours de l'expérience, tendant vers une valeur constante, correspondant apparemment, dans les conditions de la réaction, à une concentration stationnaire de l'oxygène à la surface du platine. Si le traitement par l'hydrogène est insuffisant, la faible activité catalytique du début s'élève graduellement au cours de l'expérience et tend vers cette même valeur de l'activité stationnaire.

Le traitement par l'oxygène en l'absence d'hydrogène amène un fort abaissement de l'activité catalytique.

Ces résultats démontrent que la relation entre la vitesse de réaction et les concentrations des composés réagissants dans la phase gazeuse, peut être plus compliquée que cela ne découle des représentations ordinaires qu'on a de la cinétique des réactions d'une catalyse hétérogène. Le changement de composition du mélange en réaction modifie non seulement les concentrations des particules réagissantes dans la phase gazeuse et à la surface du nickel, mais peut provoquer aussi, comme suite à l'action réciproque de certains composants avec le métal, des modifications considérables des propriétés catalytiques de ce dernier.

Sur le platine, la cinétique de l'oxydation de l'hydrogène a été le sujet d'expériences de M. G. Slingko et E. N. Prozorovskaia, en faisant varier dans de larges limites, les concentrations des composants et les pressions de 750 à 800 mm de mercure. Une variation de la concentration de l'hydrogène en excès (réalisée par dilution avec l'azote), conserve le premier ordre par rapport à l'oxygène. Avec un grand excès d'hydrogène, la vitesse de réaction ne dépend pas de sa concentration, avec un petit excès elle diminue quelque peu lors de la diminution de la concentration d'hydrogène.

Avec excès d'oxygène à des températures supérieures à 140°, la vitesse de réaction est directement proportionnelle à la concentration en hydrogène. Avec un petit excès d'oxygène et une concentration en hydrogène constante, la vitesse de réaction s'accroît au même rythme que l'augmentation de la concentration de l'oxygène, atteignant son maximum avec 25 % d'oxygène dans le mélange, et, avec une élévation ultérieure de la concentration de l'oxygène, elle commence à diminuer.

Lors du travail dans l'azote pur, les composants étant en relation stoechiométrique, la vitesse de réaction est directement proportionnelle à la concentration du mélange oxygène-hydrogène.

Ces résultats peuvent être interprétés en admettant que la réaction se produit par action réciproque alternative de l'hydrogène et de l'oxygène dans la phase gazeuse, avec combinaisons intermédiaires déterminées à la surface du catalyseur. De plus, par suite de la réaction de l'hydrogène, il se forme une combinaison superficielle I capable de réagir avec l'oxygène moléculaire et par suite d'une réaction de l'oxygène moléculaire avec la combinaison superficielle I, il se forme une combinaison superficielle II, capable de réagir avec l'hydrogène de la phase gazeuse. Dans ce cas les concentrations des combinaisons superficielles I et II seront inversement proportionnelles aux vitesses de leur action réciproque avec l'oxygène et l'hydrogène de la phase gazeuse, et pour la vitesse de réaction observée, l'équation suivante sera applicable :

$$W = \frac{K_1 K_2 P_{O_2} P_{H_2}}{K_1 P_{O_2} + K_2 P_{H_2}} \quad (1)$$

Ici K_1 est le constante de vitesse de réaction de l'oxygène en phase gazeuse avec la combinaison superficielle I, K_2 est la constante de vitesse de réaction de l'hydrogène en phase gazeuse avec la combinaison superficielle II.

Une équation analogue a été obtenue par Langmuir pour l'oxydation de l'hydrogène sur un fil de platine à des basses pressions et températures dépassant 400° ([5]).

Il n'est pas difficile de voir qu'avec un excès d'oxygène, quand :

$$K_2 P_{H_2} \gg K_1 P_{O_2}$$

la vitesse de réaction est directement proportionnelle à la concentration de l'oxygène et ne dépend pas de la concentration de l'hydrogène.

Avec un grand excès d'oxygène, quand :

$$K_1 P_{O_2} \gg K_2 P_{H_2}$$

la vitesse de réaction est au contraire, directement porportionnelle à la concentration de l'hydrogène et ne dépend pas de la concentration de l'oxygène.

Avec une relation des composants répondant à la stoechiométrie.

$$P_{H_2} = 2 P_{O_2} = 2/3 P_{cm}$$

la vitesse de réaction est directement porportionnelle à la concentration du mélange oxygène-hydrogène.

Tous ces cas particuliers sont en plein accord avec les données expérimentales. L'équation I reflète moins bien les variations observées de la vitesse de réaction par variation des concentrations des substances réagissantes se trouvant en excès. Apparamment, cela est lié à l'action mentionnée ci-dessus, des composants de la réaction sur les propriétés catalytiques du métal.

La cinétique de la réaction dans le cas d'oxygène en excès, à une température inférieure à 140°, est encore plus compliquée. Dans ce cas, l'activité catalytique du platine dépend des conditions observées dans les expériences précédentes. Par passage des basses températures aux hautes températures, la vitesse de réaction diminue peu, l'énergie d'activation observée est très faible (2.400 cal/mol) et l'ordre de réaction par rapport à l'hydrogène reste égal à I. Mais si on commence la réaction à basse température, après un long arrêt du fonctionnement ou du pompage du système, alors l'activité catalytique est considérablement affaiblie, l'ordre par rapport à l'hydrogène est voisin de zéro et l'énergie d'activation observée est supérieure à 8.000 cal/mol.

Ainsi, la réalisation d'une réaction à haute température active la surface du platine et lui donne une grande activité catalytique qui se maintient aussi aux basses températures.

Des observations analogues sur l'action activante de la réaction ont été rapportées dans de nombreux travaux antérieurs sur l'oxydation de l'hydrogène sur le platine ([6]), et ont aussi été faites au cours d'expériences de S. I. Elovitch et V. S. Rosing ([7]) sur l'activité catalytique du palladium dans cette réaction.

La possibilité de reproduire à plusieurs reprises ce phénomène ainsi que les mesures faites directement à la surface du platine sur la capacité de la couche double, indiquent que la cause de l'activation ne sont pas les modifications de structure du platine comme cela a été parfois supposé.

Nous croyons, en conformité avec les idées de N. N. Séménov et V. V. Voevodsky ([8]) sur le rôle des radicaux superficiels et des chaînes dans les processus de catalyse hétérogène, que l'augmentation de l'activité du platine, après travail à plus haute température, est liée à la formation de combinaisons actives superficielles, capables de réagir à maintes reprises avec l'hydrogène et l'oxygène phase gazeuse, effectuant une chaîne superficielle de réaction.

A des températures de plus de 140° la vitesse de formation de ces combinaisons actives est suffisamment grande pour que la vitesse de réaction atteigne rapidement un niveau stationnaire. A des températures plus basses, la vitesse de formation de combinaisons actives superficielles est petite et, en cas d'absence de combinaisons actives formées auparavant, l'oxydation de l'hydrogène s'effectue lentement.

Lors du passage des hautes températures à des basses températures, il se conserve à la surface une haute concentration de combinaisons actives et la réaction d'oxydation de l'hydrogène peut se faire avec une grande rapidité.

La cinétique d'oxydation de l'hydrogène peut, de cette façon, dans des conditions déterminées, dépendre de concentrations inégales de combinaisons actives superficielles, engendrées par la réaction même.

Pour comparer l'activité catalytique de différents métaux nous nous sommes limités au cas de l'excès d'hydrogène, se caractérisant par des relations cinétiques plus simples, et permettant des recherches sur de plus nombreux métaux, sans craindre la formation d'oxydes de phase.

Influence des méthodes de préparation sur l'acti- sur l'activité catalytique spécifique des métaux.

Pour la comparaison de l'activité catalytique de différents métaux il était nécessaire de déterminer dans quelles limites peut se modifier l'activité catalytique spécifique d'un même métal selon les méthodes de préparation. Sur cette question, les résultats des publications sont divergents ; la majorité des auteurs comptent qu'en fonction de son pouvoir de dispersion, d'infractions à sa structure cristalline normale, du traitement thermique et autres facteurs, l'activité catalytique spécifique d'un même métal peut varier dans de larges limites.

Pour vérifier cette opinion, nous avons mesuré l'activité catalytique spécifique de différents catalyseurs platine sur la réaction d'oxydation de l'hydrogène ([9]).

Les expériences suivantes furent faites sur des catalyseurs platine :

1. Un fil de platine de 0,1 mm de diamètre composé de : 99,88 % de platine, 0,03 % de palladium et 0,06 % d'iridium.

2. Une feuille de platine d'une épaisseur de 0,2 mm composée de : 99,84 % de platine, 0,06 % de palladium, 0,03 % d'iridium, 0,03 % de rhodium et 0,04 % de fer.

3. Un corps siliceux platiné contenant 0,2 % de platine. Ce corps siliceux platiné était préparé par adsorption de platine sur des petits morceaux de ce corps vitreux de dimensions allant de 0,25 à 0,5 mm avec une dissolution de tétraminochlorure de platine ([10]).

La vraie nature de la surface du fil et de la feuille fut déterminée par la méthode de courant alternatif de mesure de capacité d'une couche double mise au point par T. I. Borissova et M. A. Proskourmine ([11]). Le coefficient de rugosité de la feuille était égal à 1,3 et celui du fil s'éloignait peu de l'unité. La surface de platine du corps siliceux platiné fut mesurée par adsorption d'hydrogène à 250° ([10]) et fut trouvée égale à 30 m² sur un gramme de platine, ce qui correspond à la dimension moyenne des cristaux de platine environ 100 Å.

L'expérience d'activité catalytique fut faite avec l'installation décrite plus haut. Par variation de la dimension des grains du corps siliceux platiné, on a établi que la réaction se produisait sur toute la surface de platine des grains du catalyseur. De cette façon, pour tous les catalyseurs examinés, le processus restait dans le domaine de la cinétique chimique.

L'activité catalytique était mesurée, rappelons-le, dans le cas de réaction avec excès d'hydrogène. Avec une concentration d'oxygène jusqu'à 2 % du mélange, la vitesse de réaction est directement proportionnelle à la concentration de l'oxygène.

Pour enlever l'oxygène de la surface du platine, tous les types de catalyseurs furent traités préventivement à l'hydrogène à 500° et maintenus dans le courant du mélange de réaction jusqu'à ce que fut atteinte une activité constante répondant à l'état stationnaire de la surface du catalyseur.

Dans le tableau I sont comparées les activités catalytiques des éléments examinés dans un état stationnaire à 100°. L'activité catalytique spécifique était caractérisée par le nombre de cm^3 de mélange oxygène-hydrogène réagissant en 1 heure sur une surface de 1 cm^2 de catalyseur avec concentration d'hydrogène égale à 1 %.

TABLEAU I

Activité catalytique spécifique de catalyseurs platine.

Eléments	fil platiné diamètre 0,1 mm	feuille platinée épaisseur 0,2 mm	corps silicieux platiné 0,2 %
Activité se rapportant à 1 g	$1{,}1.10^4$	$6{,}2.10^3$	$4{,}2.10^8$
Surface du platine en cm^2 sur 1 g	20,6	6,9	3.10^5
Activité catalytique spécifique par $\frac{cm}{heure}$ 10^{-2}	5,3	9,0	14,0

L'énergie d'activation de la réaction observée fut, pour tous les catalyseurs platiné, approximativement la même, et égale à 11 cal/mol.

Bien que la surface et l'activité catalytique se rapportant à 1 g de platine varient, pour les éléments expérimentés de presque 10^5 fois, l'activité catalytique spécifique se rapportant à une unité de surface de platine varie moins de trois fois, c'est-à-dire reste à peu près la même. Un résultat analogue fut obtenu pour d'autres métaux expérimentés à un état dispersif différent (voir tableaux II et III).

TABLEAU II

Activité catalytique spécifique de l'argent à 302° C.

Elément catalyseur	Surface spécifique m^2/g	Activité catalytique spécifique $\frac{cm}{h}$ 10^{-2}
Feuille d'argent	2.10^{-6}	2,6
Argent poreux	1,0	2,2

TABLEAU III

Activité catalytique spécifique du fer

Elément catalyseur	Surface spécifique m^2/g	Activité catalytique spécifique $\frac{cm}{h}$ 10^{-2}
Fer massif	$2{,}5.10^{-3}$	3,0
Fer poreux	0,5	1,5

Ces données témoignent que l'activité catalytique spécifique pour la réaction d'oxydation de l'hydrogène de métaux d'une composition identique, reste à peu près constante avec variation dans de larges limites des dimensions des cristallites, de la température de chauffe et autres conditions de préparation et par conséquent, peut être employée pour caractériser les propriétés catalytiques d'une substance.

Cette déduction est en accord avec les données sur les activités spécifiques catalytiques des métaux pour quelques autres réactions.

Ainsi, BEECK [12] a trouvé qu'avec diminution de température de la recristallisation de fines feuilles de nickel, leur activité catalytique diminue presque proportionnellement avec la diminution de surface, c'est-à-dire que l'activité catalytique spécifique se rapportant à une unité de surface reste dans ce cas constante.

E. B. MAXTED, K. L. MOON et E. OVERGAGE [13] ont découvert que l'activité catalytique du niel de platine par rapport à la réaction de l'hydratation d'un cyclohexène après calcination varie proportionnellement à la surface, l'activité catalytique spécifique ne change pas. Une quasi-constance de l'activité catalytique spécifique du platine a été décelée par V. S. TCHÉSALOVA et l'auteur [14], au cours d'expériences sur différents catalyseurs de platine (film, feuille, réseau, mousse de platine, corps siliceux platiné) pour le cas de la réaction de l'oxydation du gaz sulfureux.

Apparamment, dans tous ces cas dans les conditions de réaction on a pratiquement atteint un état stationnaire identique de la surface du métal indépendant des conditions de préparation du catalyseur. Les différences primaires dans la structure de surface de certains éléments passent au second plan en comparaison avec les modifications dans l'état de surface sous l'action de substances réactives, identiques à l'état stationnaire pour des catalyseurs d'une composition constante.

C'est la composition chimique et non la structure primaire de surface qui est le principal facteur déterminant l'activité catalytique.

Activité catalytique spécifique de différents métaux.

Etant donné que la nature chimique d'une substance est le principal facteur déterminant son activité catalytique, il y avait intérêt à établir la relation de l'activité catalytique des métaux avec leur position dans le système périodique de D. I. MENDÉLÉEV.

Les métaux suivants ont été expérimentés (15) :

Fer. — Composition : Fe 99,87 %. Expérimenté sous forme d'alésures de dimensions $0{,}18 \times 0{,}2$ mm de fer poreux dont la surface a une adsorption d'azote de 0,5 m^2/g mesurée à basse température.

Cobalt. — Composition : Co 98,5 %, Ni 1,0 %. Expérimenté sous forme de grains de diamètre moyen d'environ 1 mm.

Nickel. — Composition : Ni 99,9 % Expérimenté sous forme de petites spirales de fil d'un diamètre de 0,5 mm.

Cuivre. — Composition : Cu 99,9 % Plaquettes de dimensions 3×8 mm.

Rhodium. — Composition : Rh 99,9 %. Plaquettes d'épaisseur 0,1 mm, avec surface très rugueuse. Par voie de mesures électrochimiques de capacité d'une couche double le coefficient de rugosité fut estimé être 5,6.

Palladium. — Composition : Pd 99,91 %. Expérimenté sous forme de fil de diamètre 0,1 mm.

Argent. — Composition : Ag 99,9 %. Expérimenté sous forme de feuilles d'une épaisseur de 0,1 mm et d'argent poreux dont la surface a une adsorption d'azote d'environ 1 m^2/g mesurée à basse température

Platine. — Composition : Pt 99,88 %, Pd 0,03 %, Ir, 0,06 %. Expérimenté sous forme de fil de diamètre de 0,1 mm et aussi sous forme de feuilles, et de corps siliceux platiné (voir tableau I).

Or. — Composition : Au 99,9 %. Expérimenté sous forme de fil de diamètre 0,1 mm.

Pour prévenir la formation d'acide, les expériences d'activité catalytique furent faites dans un grand excès d'hydrogène. La teneur en oxygène du mélange réagissant ne dépassait pas 2 %. A chaque température, on établit la relation entre la vitesse de réaction et la concentration en oxygène. Les expériences furent poursuivies jusqu'à ce qu'on ait atteint un état stationnaire de la surface du catalyseur.

L'activité catalytique spécifique fut caractérisée par le nombre de centimètres cubes de mélange oxygène-hydrogène réagissant en 1 heure sur 1 cm^2 de surface du catalyseur avec concentration en oxygène égale à 1 %.

Avec le fer, le cobalt et le nickel, l'ordre partiel relatif à l'oxygène n'est égal à l'unité que pour de faibles concentrations de ce gaz.

Pour des concentrations plus élevées, on observe une diminution de l'ordre de réaction accompagnée d'une baisse de l'activité catalytique spécifique. La baisse de l'activité catalytique et la diminution de l'ordre de réaction par concentrations en oxygène croissantes, est réversible et ne s'accompagne pas de modifications d'état de phase du catalyseur. La concentration limite de l'oxygène pour laquelle l'ordre partiel est l'unité, dépend de la température. Ainsi, avec le fer à 302°, le premier ordre existe pour des concentrations d'oxygène allant jusqu'à 3 % à 254° jusqu'à 0,14 %, à 180° seulement jusqu'à 0,06 % et à 135° ; dans toutes les expériences, les concentrations d'oxygène correspondent à un ordre partiel nul.

Pour le cuivre, l'ordre partiel de réaction par rapport à l'oxygène à 302° est 0,8, à 254° 0,6 et 135° 0. Au cours de l'expérience, l'activité du cuivre croît graduellement plus vite lorsque la concentration en oxygène est élevée et, c'est seulement après une longue durée, qu'elle atteint un état constant.

Pour l'argent le premier ordre s'observe seulement avec de petites concentrations d'oxygène. (jusqu'à 0,4 %). Par élévation de cette concentration l'ordre diminue graduellement jusqu'à 0. A la différence du fer, du cobalt et du nickel, cette modification s'accomplit régulièrement et ne s'accompagne pas de baisse de l'activité catalytique.

Pour l'or, à toutes les températures observées de 135° à 302° C et des concentrations d'oxygène de 0,05 à 2 % l'ordre de réaction sur l'oxygène est égal à 0,5.

Pour les autres métaux on n'a pas observé de déviation du premier ordre.

La figure 3 donne des résultats d'expériences des activités catalytiques spécifiques de métaux à 180° C.

L'axe des abscisses porte les numéros d'ordre des limites de la période. Il ressort avec évidence de ces données que l'activité catalytique spécifique croît à l'intérieur de chaque période, atteignant son maximum pour le nickel, le palladium et le platine, c'est-à-dire avec un remplissage presque complet de la zone *d*. Une augmentation ultérieure du nombre des électrons lors du passage à des métaux du groupe IV s'accompagne d'une baisse de l'activité catalytique spécifique de presque deux ordres. Les métaux de la période IV situés avant le fer (vanadium, chrome et manganèse), dans les conditions de l'expérience se couvrent d'une couche d'oxyde ;

leur activité catalytique spécifique est à peu près dix fois plus basse que l'activité du fer. Le zinc lors d'expériences analogues se recouvre lui aussi d'une couche d'oxyde ; son activité catalytique est très faible.

Les métaux du même groupe appartenant à des périodes différentes, possèdent des activités catalytiques voisines. L'écart le plus grand est celui des métaux les plus actifs. (Ni, Pd, Pt) dont l'activité catalytique spécifique s'élève de la IV à la VI période.

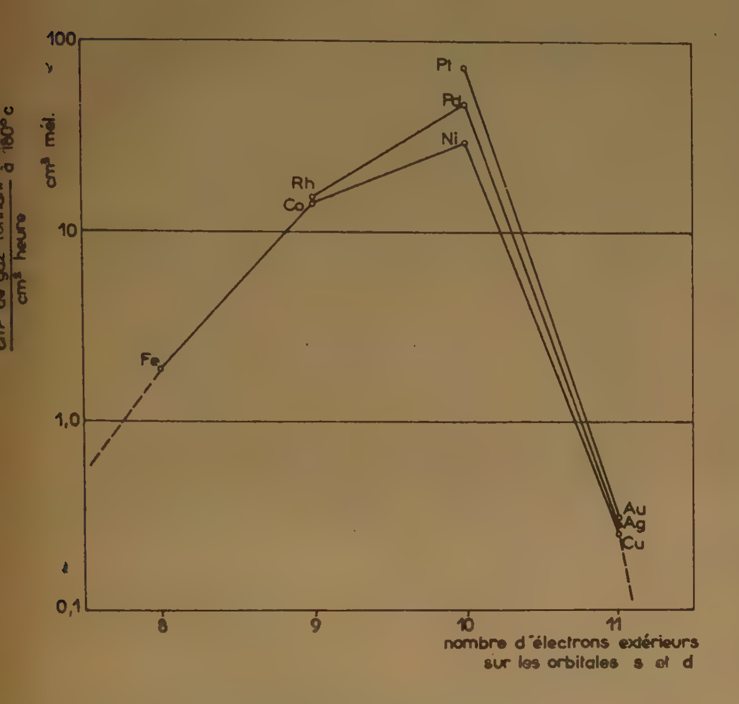


Fig. 3. — Nombre des électrons extérieurs aux orbites et cm³ mélange oxyhydrogène cm² à 180° C

L'élévation de l'activité catalytique du nickel comparée avec celle d'autres métaux de la période VI a été observée par Beeck [1], par rapport à la réaction d'hydratation de l'éthylène et de l'acétylène, par Kemball [2] pour la réaction d'échange entre deutons et l'ammoniac. Pour les métaux de la période V, à la différence de nos résultats pour des réactions d'oxygénation d'hydrogène, il s'ensuit des données de Beeck et de Kemball qu'une activité maxima est propre au rhodium dont l'activité catalytique spécifique est plus grande que celle du palladium.

La présence de vacances dans les couches externes d'atomes isolés et dans des zones correspondantes de cristaux est un important facteur d'appréciation de l'activité catalytique.

Apparamment, pour les réactions dans lesquelles il y a action réciproque intermédiaire de l'hydrogène avec le catalyseur, la plus grande activité est manifestée par les métaux avec les zones *d* presque complètement remplies. Et, selon la nature chimique du composant intervenant dans la réaction intermédiaire avec le catalyseur, le maximum d'activité catalytique peut se déplacer à l'intérieur de la période. Ainsi, pour les réactions de synthèse et de décomposition de l'ammoniac, c'est le fer qui possède l'activité catalytique maximum dans la période IV.

La figure 4 donne les résultats de mesures, faites dans notre laboratoire, d'activités catalytiques spécifiques de certains métaux de la période IV par rapport avec la réaction de décomposition

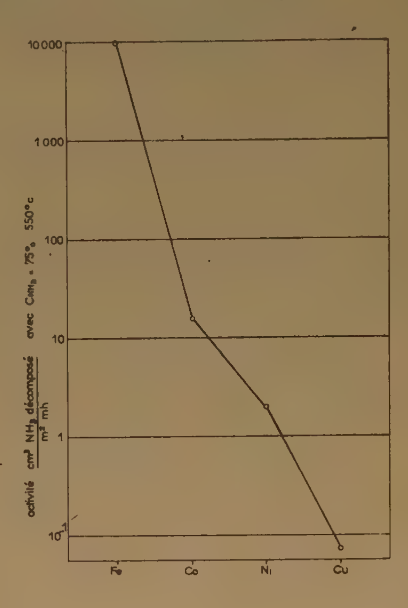


Fig. 4. — Activité cm³ NH³ dil. M² min à 550°.

de l'ammoniac à une température de 550°. Comme il ressort de ces données, l'activité catalytique spécifique du fer est 10 fois supérieure à celle du nickel. Ce résultat est en concordance avec les données de Trapnell [15] sur la chimosorption de l'azote par différents métaux.

Activité catalytique des alliages.

Le maximum d'activité catalytique chez les métaux, zone *d* presque saturée et la chute brutale de l'activité lors du passage aux métaux du groupe suivant IV mènent naturellement à l'idée de l'utilité de recherches sur l'activité catalytique des alliages de ces métaux.

Reynolds ([17]) et Dowden et Reynolds ([18]) ont fait des expériences sur des alliages de nickel et cuivre et on trouvé que, en ce qui concerne la réaction d'hydratation du styrol, l'activité catalytique décroît régulièrement par apport de cuivre au nickel, et arrive à près de 0 pour une teneur de 55 % de cuivre dans l'alliage, ce qui correspond à l'occupation par les électrons du cuivre de toutes les places de la zone *d* du nickel. Par contre, en ce qui concerne la réaction de décomposition de l'eau oxygénée, l'activité du cuivre diminue par apport de nickel.

R. Best et W. Russell ([21]) ont découvert, en contradiction avec ce qui précède la haute activité catalytique d'alliages contenant plus de 60 % de cuivre en ce qui concerne la réaction d'hydratation de l'éthylène.

A. Cooper et D. D. Eley ([19]) ont entrepris des recherches sur la transformation du parahydrogène sur des alliages de palladium avec de l'or et ont découvert que, si l'on y ajoute de l'or, l'activité catalytique du palladium reste la même jusqu'à une teneur en or égale à 60 %, après quoi l'activité catalytique baisse rapidement alors que l'énergie d'activation s'accroît.

Une modification graduelle de l'activité catalytique a aussi été observée par Rienacker ([20]) dans un grand nombre d'alliages de cuivre et des métaux du groupe VIII.

Nous avons fait des recherches des alliages de platine et de palladium avec de l'or ayant les compositions suivantes :

% palladium	% or	forme	% platine	% or	forme
94,86	5,11	fil 01 mm	94,96	5,04	fil 0,1 mm
89,66	10,14	«	90,46	9,50	«
80,00	20,00	alésure	79,67	20,30	alésure
59,41	40,56	«	60,03	39,87	«
39,92	60,08	«	40,38	59,63	«

La surface de tous les éléments fut mesurée d'après la capacité d'une couche double par la méthode de courant alternatif.

L'étude de l'activité catalytique par rapport à la réaction d'oxydation de l'hydrogène fut effectuée avec excès d'hydrogène à des températures allant de 30 à 180° C. Dans ces conditions, pour tous les alliages ci-dessus, la cinétique de la réaction est du premier ordre par rapport à l'oxygène.

Les résultats des recherches sur des alliages palladium-or sont représentés figure 5. L'addition d'or au palladium dans une proportion de 60 % ne change pas sensiblement son activité catalytique et l'énergie d'activation observée. Cela correspond aux résultats obtenus par A. Cooper et D. D. Eley en ce qui concerne l'activité des alliages palladium-or pour le cas de la réaction para-ortho hydrogène. On a trouvé une relation plus compliquée de l'activité catalytique de l'alliage en fonction de sa composition pour les alliages platine-or. Avec addition d'or au platine allant jusqu'à 10 %, l'activité catalytique spécifique s'abaisse, cependant, si on augmente la quantité d'or jusqu'à 20 %, elle s'élève de

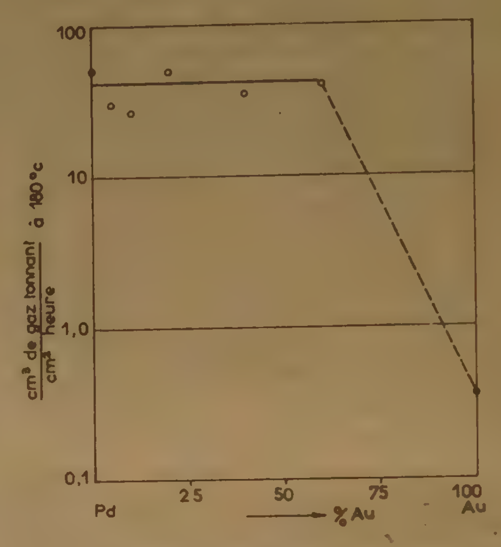


Fig. 5. — cm³ mélange oxyhydrogène cm² heure à 180° C

nouveau brusquement. Evidemment, cette particularité est en relation avec la complexité de la composition de phase des alliages platine-or. A la différence des alliages or-palladium, les alliages or-platine forment des solutions solides seulement avec de petites concentrations d'un des composants. Dans l'intervalle des concentrations d'or de 20 à 80 %, il se forme, mécaniquement, un mélange de deux solutions solides ([22]). Les recherches aux rayons X et méta lographiques sur des alliages platine-or faites par L. M. Kefelli et utilisées dans ce présent travail, ont démontré que les alliages avec 5,04 % et 9,5 % d'or sont uniphasés et tous les autres biphasés.

La première phase avec composition de 15 à 20 % d'or et 85 à 80 % de platine se caractérise par un paramètre du réseau 3,936 Å. La deuxième phase a une teneur d'environ 80 % d'or et 20 % de platine et se caractérise par un paramètre de réseau 4,040 Å.

Le passage au domaine biphasé s'accompagne d'une brusque croissance de l'activité catalytique et d'une

diminution de l'énergie d'activation avec 11.000 cal/-mol (platine pur) jusqu'à 3.300 cal/mol (20 % d'or). En accord avec ces résultats une petite énergie d'activation avec 20 % d'or, l'alliage possède une haute activité à basses températures dépassant considérablement le platine pur pour son activité à 100°.

Il faut marquer que dans le domaine uniphasé, les alliages platine-or se différencient fortement des alliages palladium-or.

Alors que, pour le palladium, l'addition d'or ne se fait pas sentir sensiblement sur l'activité, l'addition de 5 à 10 % d'or au platine amène une brusque chute de l'activité. Encore plus forte est l'action d'une addition d'or sur l'activité catalytique du platine dans la réaction d'oxydation du gaz sulfureux (courbe 2 de la fig. 6). 5 % d'or abaissent déjà l'activité du platine jusqu'au niveau de l'or. Ceci témoigne de ce que l'addition d'or modifie fortement le caractère de l'action réciproque superficielle du platine avec l'oxygène qui joue un rôle décisif dans l'oxydation catalytique du gaz sulfureux.

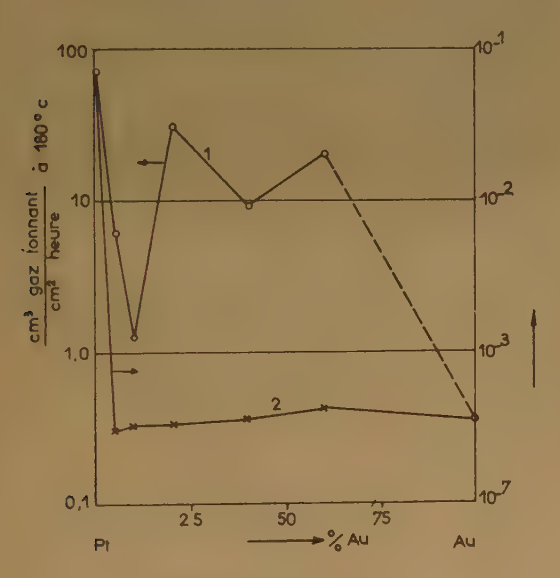


Fig. 6. — cm² mélange oxyhydrogène heure cm³ à 180° C oxydation SO_2.

Les données citées montrent que la relation entre l'activité catalytique des alliages et leur composition est assez variée et change avec la modification des propriétés chimiques des métaux et des composants de la réaction catalysée.

Le caractère de l'action réciproque superficielle des gaz avec les métaux dépend sans aucun doute de leur structure électronique et, en particulier, du nombre *d* d'électrons et des niveaux énergétiques.

Il ne faut cependant pas réduire seulement cette dépendance à l'action du nombre des vacances dans la zone *d*. Le caractère approximatif de la théorie des zones des métaux ne permet pas de prévoir avec cette théorie seule, les propriétés chimiques des métaux et, par conséquent, d'expliquer leurs propriétés catalytiques.

Conclusion.

1. On a étudié l'activité catalytique d'une série de métaux pour la réaction d'oxydation de l'hydrogène, en utilisant une méthode de circulation, permettant de mesurer directement la vitesse de réaction dans des conditions stationnaires.

2. On a étudié la cinétique catalytique de l'oxydation de l'hydrogène sur le platine avec différents rapports de concentration des réactifs. Les lois de cinétique établies indiquent que, dans le processus de réaction, hydrogène et oxygène de la phase gazeuse réagissent alternativement avec des combinaisons actives superficielles, créant une chaîne de réaction superficielle.

Il est démontré que la composition de la phase gazeuse agit sur la vitesse de réaction, non seulement par suite du changement global et superficiel des concentrations des particules réagissantes, mais par voie de modifications des propriétés catalytiques du métal par suite de l'action, sur ce dernier, des réactifs.

3. L'activité catalytique des catalyseurs platine, fer et argent préparés par différents moyens et se différenciant fortement par l'importance de leur surface a été étudiée. Il a été établi que l'activité catalytique spécifique (activité catalytique de l'unité de surface) des catalyseurs d'une même composition est à peu près constante, et ne dépend, ni de la grosseur des cristaux, ni du traitement thermique, ni du moyen de préparation.

4. Il a été établi que l'activité catalytique spécifique des métaux par rapport à la réaction d'oxydation de l'hydrogène varie à l'intérieur de périodes particulières et atteint son maximum chez les métaux ayant une zone *d* presque complètement saturée (Ni, Pd Pt) et s'abaisse brusquement lors du passage aux métaux du groupe IV (suivant dans le système périodique).

Les métaux analogues de différentes périodes ont une activité catalytique proche, allant en croissant de la IV à la VIe période.

5. On a examiné l'activité catalytique des alliages de palladium-or pour la réaction d'oxydation de l'hydrogène et celle d'alliages platine-or pour la même réaction et pour l'oxydation du gaz sulfureux.

Il a été établi que la modification de l'activité catalytique par addition d'or est différente pour le palladium et le platine, dépend de la réaction catalysée et ne peut être attribuée à la variation du nombre des vacances dans la zone *d* du métal.

BIBLIOGRAPHIE

(1) O. Beek. — *Disc. Far Soc.* (1950), n° 8, p. 118.
(2) C. Kemball. — *Proc. Roy. Soc.* (1952), **214**, 413 ; **217**, 376 (1953).
(3) G. K. Boreskov, M. G. Slingko et A. G. Filippova. — *Doklady Akademi'i Naouk S.S.S.R.* (1953), **92**, 353.
(4) L. Langmuir. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1918), **40**, 1961.
L. Langmuir. — *Trans. Far. Soc.* (1922), **17**, 621.
S. Z. Roguinsky, V. S. Rosing. — *Outch. Zap. de l'Université de Léningrad* (1939), **5**, 38.
R. Donnely Hinshelwood. — *Journ. Chem. Soc.* (1929), 1729.
H. Manner et Maylor. — *Journ. Amer. Chem. Soc.* (1931), **53**, 1382.
(5) L. Langmuir. — *Trans. Far. Soc.* (1922), **17**, 621.
(6) R. Donnely Hinschelwood. — *Journ. Chem. Soc.* (1929), 1729.
H. Tanner et Taylor. — *Journ. Amer. Chem. Soc* .(1931), **53**, 1382.
Potvin and Onellen. — *Journ. Phys. Chem.* (1940), **44**, 235.
S. I. Elovitch et V. S. Rosing. — *Problèmes de cinét. cat.* (1937), **3**, 443.
S. Z. Roguinsky et autres. — *Journ. Phys. Chim.* (1949), **23**, 1152.
O. V. Krylov. — *Doklady Akademi'i Naouk S.S.S.R.* (1953), **91**, 6.
(7) S. I. Elovitch et V. S. Rosing. — *Problèmes cinét. et catalyse* (1937), **3**, 443.
(8) N. N. Sémenov et V. V. Voievodsky. — *Rapport à la Conférence sur la catalyse hétéroègne*, 1953.
(9) V. S. Tschésalova. — *Dissertation. Institut* « Karpov », 1953.
(10) G. K. Boreskov et A. P. Karnaoukov. — *Journ. Phys. Chim.* (1952), **26**, 1814.
(11) T. I. Borissova et M. A. Proskournine. — *Acta physicochim. U.R.S.S.* (1936), **4**, 819.
(12) O. Beek. — *Advances in catalysis* (1950), Vol. II, p. 151-194.
(13) E. B. Maxted et K. L. Moon. — *Overgage. Disc. Far. Soc.* (1950), n° 8, p. 133.
(14) V. S. Tchésalova et G. K. Boreskov. — *Doklady Akademi'i Naouk S.S.S.R.*
(15) G. K. Boreskov, M. G. Slingko, A. G. Filippova, R.-N. Goulianova (1953), **94**, 713.
(16) B. M. W. Trapnell. — *Proc. Roy Soc.* (1953), **218**, 566.
(17) P. W. Reynolds. — *Journ. Chem. Soc.* (1950), p. 265.
(18) D. A. Dowden et P. W. Reynolds. — *Disc. Far. Soc.* (1950), n° 8, p. 184.
(19) Eley. — *Disc. Far Soc.* (1950), n° 8, p. 172.
(20) G. Rienacker. — *Die Chemie* (1944), **57**, 85.
Z.f.anorg. Chem. B. (1948), **41**, B. 257.
(21) R. Best et W. Russel. *Journ. Amer. Chem. Soc.* (1954), **76**, B. 38.
(22) V. A. Nemilov ,T. A. Vidousova, A. A. Roudnitsky, et M. M. Poutsikina. — *Izvestia sektora platiny* 1946 n° 20, p. 176.

LA MICROCHIMIE DE LA SURFACE DU CATALYSEUR ET SON INFLUENCE SUR L'ACTIVITÉ CATALYTIQUE

par G. M. JABROVA

Une part considérable des recherches sur les catalyseurs hétérogènes est consacrée aux problèmes de la nature, des propriétés et de la structure de leur surface active.

Les notions sur le caractère et la nature de la surface catalytique peuvent être divisées en deux groupes essentiels. Le premier groupe de notions, et semble-t-il, le plus vaste, peut être caractérisé comme celui des conceptions physiques et géométriques. Selon ces notions, qui datent de 1925-1926, le rôle décisif dans la création d'une surface active était attribué à diverses déformations physiques du réseau cristallin (travaux de TAYLOR [1], de SMEKAL [2] et autres). Notons que selon certaines recherches, le rôle de centres actifs appartient aux angles, aux arêtes du cristal, etc.

A l'opposé de cette orientation, une conception chimique s'est fait jour en Union Soviétique sur la surface active du catalyseur. Cette conception est fondée sur l'étude de l'action de faibles quantités de gaz retenues par les métaux [3, 4] et de certaines autres microadditions. Par la suite, elle s'est développée en conception chimico-électronique.

Selon cette conception développée par S. Z. ROGUINSKI et ses collaborateurs [5], la formation de la surface active du catalyseur est déterminée par la propriété chimique de la couche superficielle du catalyseur et la présence d'additions d'atomes, d'ions ou de molécules de différents composés chimiques. En règle générale, les « déformations chimiques » de ce genre du réseau cristallin du corps solide actif, sont bien plus stables vis-à-vis de la température et du phénomène catalytique lui-même, que les déformations physiques de type différent. Des considérations sur le rôle important de faibles quantités d'additifs chimiques ont été exprimées un peu plus tard par LOHSE [6]. Il convient de remarquer que, ces derniers temps, la plupart des savants se rallient aux conceptions et notions électroniques dans le domaine de la catalyse [TAYLOR [7], SCHWAB [8]].

L'étude de l'influence de quantités insignifiantes de différents apports introduits à la surface du catalyseur, volontairement ou par la voie spontanée de la prise adsorptionnelle aux différents stades de préparation du catalyseur, l'étude de l'état de ces additions à la surface du catalyseur, ainsi que la formation de divers composés superficiels actifs, bref l'étude de la « microchimie » de la surface du catalyseur a exigé l'application de méthodes nouvelles de contrôle extrêmement sensibles.

La méthode des indicateurs radioactifs est de ce nombre. Le phénomène de la radioactivité artificielle, découvert en 1934 par Irène et Frédéric JOLIOT-CURIE [9], a conduit à l'épanouissement de la radiochimie et à son utilisation dans différents domaines de la science.

Au moyen d'indicateurs radioactifs artificiels, on peut non seulement étudier le mécanisme des processus catalytiques, mais aussi les structures superficielles actives du corps solide et un certain nombre de problèmes se rapportant à la microchimie de ces structures superficielles.

A cela, se rapporte l'étude du caractère de l'adsorption des ions, des atomes et des molécules à la surface du catalyseur et les problèmes qui y sont liés, notamment ceux du siège des addenda : promoteurs, poisons, etc., l'étude de la non-homogénéité de la surface des catalyseurs et des lois de distribution des centres actifs, etc.

Il convient de remarquer que les travaux des chercheurs soviétiques ont joué un grand rôle dans la mise à l'étude et la solution de ces problèmes. Ces travaux ont été entrepris dès 1935-1936 par S. Z. ROGUINSKI et N. E. BREJNÉVA [10, 11]. Ces mêmes chercheurs [12, 13] ont employé le phosphore et l'arsenic radioactif pour l'étude de la promotion de catalyseurs de platine et de palladium. En ajoutant à la solution de chlorure palladeux ou de chlorure de platine des quantités infiniment petites de sels contenant du phosphore et de l'arsenic radioactifs, ce qui diminue l'activité des catalyseurs de platine et de palladium, les savants ont étudié le mécanisme de fixation des addenda et de leur influence sur l'activité catalytique par rapport à différentes réactions. On a trouvé, à cette occasion, que l'activité catalytique optimum pour la réaction de décomposition de l'eau oxygénée se situe à une teneur de 0,005 % de phosphore et pour l'hydrogénation de l'éthylène, à 0,2 %. Le phosphore, comme l'arsenic, sont des poisons de contact typiques.

Du point de vue de la conception chimique de la surface active du catalyseur, les substances chimiquement actives (poisons de contact, etc.) ou les produits de leur décomposition facilement introduits à la surface du catalyseur, doivent exercer la plus forte action sur celui-ci. Ce dernier fait a été montré par JABROVA, ROGUINSKI et FOKINA (14) pour le cas du traitement de certains catalyseurs par des composés organométalliques.

Selon les notions développées par F. F. WOLKENSTEIN (15), l'introduction d'additions dans les catalyseurs du type des semiconducteurs, influe sur la concentration des électrons (gaz électronique) dans la couche superficielle du réseau du catalyseur et par cela même influence l'activité catalytique (*).

Le développement des conceptions électroniques dans la catalyse, dont les bases ont été jetées dans les travaux de l'académicien L. V. PISSARJEVSKI (16), ultérieurement amplifiées dans les recherches S. Z. ROGINSKI et de F. F. WOLKENSTEIN (17) ont permis à S. Z. ROGUINSKI (18) d'établir en 1949-1950 la classification des procédés catalytiques et des catalyseurs et, un peu plus tard (19), celle des additions aux catalyseurs. Cette classification repose sur la correspondance du mécanisme des phénomènes chimiques qui se déroulent à la surface du catalyseur avec les propriétés chimiques et électroniques de ce dernier. En vertu de cette classification, la plupart des procédés catalytiques peuvent être divisés en deux classes essentielles. A la première, se rapportent les procédés dont le mécanisme est lié à la transition des électrons, à l'oxydation, à l'hydratation, à la déshydrogénation, etc. Les catalyseurs typiques pour ces processus sont des matières possédant des électrons libres ou des électrons passant facilement à l'état libre. Dans ces procédés, l'action catalytique du corps solide est directement liée à ses propriétés électroniques, car dans le processus catalytique, il y a passage des électrons du corps solide aux molécules réactives et de celles-ci au corps solide. A la seconde classe se rapportent les réactions dont le mécanisme n'est pas directement lié au passage des électrons, comme par exemple, les réactions de cracking, d'isomérisation, d'éthérification, de déshydratation, etc. Certaines des propriétés électroniques des catalyseurs n'ont pas d'importance pour ce genre de phénomènes. Au contraire, leur faculté de transmettre le proton acquiert une très grande importance, étant donné que dans le mécanisme de réaction un des stades est, selon toute apparence, constitué par l'association de la matière réactive et du proton. C'est pourquoi (à part les acides minéraux liquides) les catalyseurs solides à propriétés acides seront également d'actifs catalyseurs du second groupe.

La classification des processus catalytiques et des catalyseurs d'après leurs propriétés électroniques et acido-alcalines repose sur un certain nombre de travaux d'expérimentation. Nous citerons à cette occasion ceux de S. I. ELOVITCH, de G. M. JABROVA, de L. I. MARGOLIS et de S. Z. ROGUINSKI (20) ; de JABROVA, ROGUINSKI et FOKINA (21) ; de KRYLOVA, ROGUINSKI et FOKINA (22) et autres. Il convient de noter que beaucoup de travaux réalisés par des auteur étrangers ont également confirmé cette classification. Cela se rapporte notamment au travail de CLARK (23).

Les principes mis à la base de la classification des catalyseurs et des processus catalytiques ainsi que la conception chimico-électronique de la surface active des catalyseurs ont permis d'établir les fondements de la classification des additions, selon le caractère de leur action.

Cette classification des additions (19) les divise en quatre grandes classes : le premièr groupe contient les corps qui modifient le caractère et la vitesse des étapes chimiques du phénomène catalytique. Ces additions, appelées modifiantes, peuvent être douées des propriétés de donner et d'accepter des électrons, être capables de régler les propriétés oxydantes et réductrices du contact ou avoir des propriétés acido-alcalines et régler les propriétés acido-alcalines des catalyseurs grâce à l'adsorption ou a la constitution de nouvelles formes chimiques à la surface des catalyseurs.

A la deuxième classe appartiennent les corps transformant la structure, qui règlent, au moyen d'une modification de la structure secondaire et de la conductibilité thermique du catalyseur, la vitesse des stades physiques et microscopiques du transport de matières et de chaleur dans le phénomène catalytique. A la troisième classe appartiennent les corps de « consolidation » qui augmentent la résistance du contact à la destruction mécanique et chimique. Et enfin, à la quatrième classe appartiennent les poisons de contact par blocage, qui, en recouvrant une partie de la surface du catalyseur, rendent plus difficile l'accès des matières réactives.

Le groupe des additions de « modification » est le plus intéressant du point de vue de la microchimie de la surface du catalyseur, puisqu'ils permettent de régler non seulement l'activité des catalyseurs, mais aussi la sélectivité de leur action dans le sens exigé.

Nous citerons un exemple de notre travail expérimental (24). Le catalyseur oxyde de zinc se rapportant au type des semi-conducteurs avait été pris

(*) Notons que l'introduction d'additions dans les semi-conducteurs provoque de même une forte modification de la conductibilité électrique.

pour objet de l'étude ; comme réaction catalytique étudiée, nous avions adopté la réaction de décomposition de l'alcool isopropylique. Comme on le sait, cette réaction peut se dérouler en deux sens : déshydrogénation et déshydratation. Du point de vue de la classification sus-mentionnée des procédés catalytiques, la première direction doit, selon toute apparence, être rapportée au type des phénomènes d'oxydation et de réduction ; le second, au type acido-alcalin. Notre étude a montré que si l'on prépare l'oxyde de zinc à partir de matières très pures, sans corps étrangers, on obtient, en règle générale, un catalyseur déshydrogénant.

Pour augmenter les propriétés de déshydratation de l'oxyde de zinc, nous avons étudié en premier lieu l'action d'addition d'acides : sulfurique, phosphorique et borique. Les quantités introduites étaient de l'ordre de 1,8 à 14,7 %. Il a été établi à cette occasion que l'oxyde de zinc acquérait des propriétés de déshydratation.

L'effet de déshydratation du catalyseur dépendait de la nature chimique des acides introduits et de leur concentration. L'acide phosphorique et l'acide borique exercaient une action de déshydratation relativement faible. L'acide sulfurique influençait beaucoup le processus dans le sens de la déshydratation. Les additions d'alcali provoquaient un effet tout à fait contraire. Ainsi, l'addition de soude caustique réduisait l'action de déshydratation, déjà bien faible sans cela, de la préparation initiale d'oxyde de zinc.

Il a été établi de ce fait que les acides et les bases ajoutés à l'oxyde sont des additions « modifiantes » capables, en vertu de la classification susmentionnée, de régler les propriétés de déshydratation et de déshydrogénation de l'oxyde de zinc. Simultanément, fut entreprise l'étude de l'action des additions de sels acides et moyens de et leur faculté d'adsorption par rapport à l'oxyde de zinc. La méthode radiométrique de recherches avec emploi des isotopes Na^{24}, S^{5}, Zn^{65} a servi de contrôle.

L'introduction de sels a été réalisée par imprégnation de la préparation initiale d'oxyde de zinc avec des solutions de sels de concentration déterminée marquées par des radio-isotopes correspondants. Après imprégnation, l'oxyde de zinc fut lavé avec une quantité déterminée d'eau, mis en tablettes, séché et son activité catalytique examinée dans un appareil à jet. Le tableau I fournit des données sur l'influence que l'addition de certains sels exerce sur la sélectivité de l'action de l'oxyde de zinc.

Les données du tableau I font ressortir l'existence d'une liaison étroite entre les propriétés acides du sel ajouté et de son influence sur le pouvoir de déshydratation de l'oxyde de zinc. C'est ainsi que l'addition de sulfate acide de sodium augmente de 37,4 fois le pouvoir de déshydratation de l'oxyde de zinc par rapport à l'oxyde de zinc pur. En même temps, l'addition de sulfate de sodium moyen ne modifie pratiquement pas l'action sélective de l'oxyde dans le sens de la déshydratation.

Les solutions acides des sulfates de zinc et d'aluminium, qui s'hydrolysent fortement, exercent une action de déshydratation bien plus accentuée que le sulfate de magnésium qui ne produit pas de réaction acide. L'action du sulfate de cuivre s'écarte quelque peu du schéma proposé. Les courbes cinétiques de déshydrogénation et de déshydratation de l'alcool isopropylique sur oxyde de zinc pur et sur oxyde de zinc avec addition de faibles quantités de sulfate

TABLEAU I

Influence d'addition de sels sulfuriques sur l'action sélective de l'oxyde de zinc

Catalyseur	Addenda en %	SO_4 dans le catalyseur en %	C_3H_6 % dans le gaz	Vit. de déshydr. $\frac{cm^3\ (T.P.N.)}{min.g.cat.}$	Vit. de déshydr. $\frac{cm^3\ (T.P.N.)}{min.g.cat.}$	$\frac{W^{I}\ (***)}{W^{II}}$
ZnO sans addition	0	0	2	30,1	0,63	1
ZnO + Na HSO_4	0,88	0,71	62	14,4	23,5	37,2
ZnO + Na_2SO_4	0,64	0,43	3	30,0	0,7	1,1
ZnO + Mg SO_4	0,54	0,36	1,8	35,8	0,7	1,1
ZnO + $Al_2(SO_4)_3$ (**) ..	6,5	5,5	76	9,2	29,3	46,5
ZnO + $ZnSO_4$	0,31	0,18	82,9	5,0	24,0	38,2
ZnO + $CuSO_4$	0,13	0,08	28	24	10,1	16,1

(*) T = 350° C. G = 0,27 sec ; mesures effectuées 60 secondes après le début de l'expérience.

(**) Pour $Al_2(SO_4)_3$ n'est pas exclue l'hydrolyse avec adsorption à la surface du catalyseur $Al(OH)_3$.

(***) W' : vitesse de déshydratation sur oxyde de zinc avec additions de sels, W^{II} : vitesse de déshydratation sur oxyde de zinc pur sans addenda.

de zinc sont représentées à la figure 1. Il ressort de cette figure que l'addition provoque une très forte modification des propriétés de déshydrogénation et de déshydratation du catalyseur.

Il convient de remarquer qu'il existe un certain parallélisme entre l'action modifiante des sulfates étudiés et leur faculté d'être adsorbés par le catalyseur. La figure 2 représente l'isotherme d'adsorption du sulfate acide de sodium (de ses solutioons aqueuses) sur oxyde de zinc. Le sulfate de sodium est très faiblement adsorbé sur oxyde de zinc.

dans l'oxyde de zinc de 0,06 %. Au contraire, la vitesse de déshydrogénation, considérable pour un échantillon d'oxyde pur, se réduit lorsque l'on ajoute du sulfate acide de sodium.

En même temps, comme il a déjà été mentionné, l'introduction de Na_2SO_4 dans l'oxyde de zinc par la méthode d'imprégnation n'exerce pratiquement pas d'influence sur la vitesse de la déshydrogénation et ne modifie pas l'action sélective de l'oxyde de zinc. Ce même composé s'adsorbe faiblement sur le catalyseur, l'adsorption étant réversible.

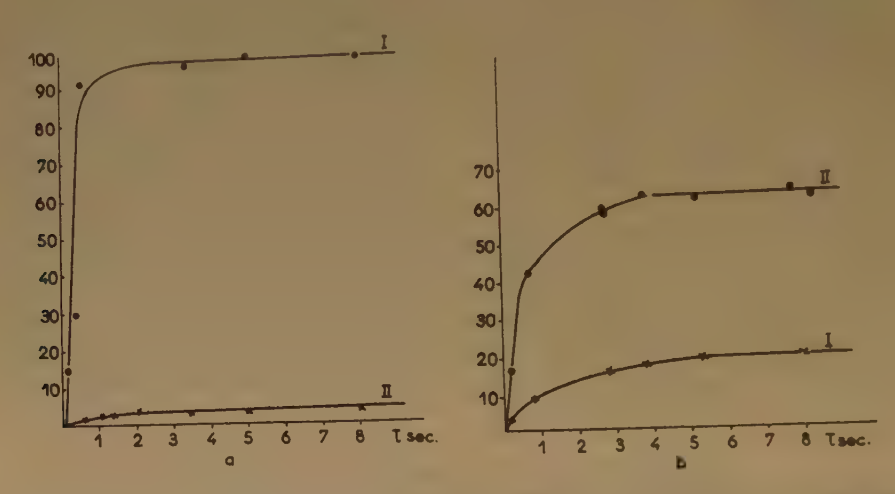


Fig. 1. — Courbes cinétiques de décomposition de l'alcool iso- propylique sur catalyseur ZnO à 350° C. I : déshydration ; II : déshydratation : *a)* sur oxyde de zinc pur ; *b)* sur oxyde de zinc avec addition de 0,6 % de ZnSO .

Le trait caractéristique de l'adsorption de Na H SO_4 sur oxyde de zinc est sa mauvaise réversibilité. C'est ainsi que lors de la dilution de la solution de NaH SO_4 sur adsorbant (oxyde de zinc) la désorption ne s'observe pratiquement pas au point A d'abscisse 2,4 et la quantité de matière adsorbée reste la même (point A_1). L'introduction de plusieurs gouttes de solution alcaline dans la solution sur l'adsorbant provoque une violente désorption. Il faut remarquer que, si un échantillon d'oxyde de zinc avec addition de sulfate acide de sodium qui possède un grand pouvoir de déshydratation, est traité par solution 0,1 N de soude caustique, avec lavage ultérieur jusqu'à réaction neutre dans les eaux de lavage, celui-ci perd entièrement ses propriétés de déshydratation. La relation entre l'action du sulfate acide de sodium et sa concentration dans l'oxyde de zinc est représentée sur la figure 3. La figure montre que le rapport de la vitesse de déshydratation de l'alcool isopropylique à la teneur en NaH SO_4 est représentée par une courbe à maximum très caractérisé correspondant à une teneur en sulfate acide de sodium

Il est donc évident que, dans certains cas, pour l'action modifiante du corps ajouté au catalyseur, une adsorption stable, non résersible, est indispensable, aux dépens peut-être de forces purement chimiques.

Dans l'étude de l'action des apports ayant une action modificatrice, une grande importance s'attache à la question du caractère de l'action réciproque des matières complémentaires introduites avec le catalyseur.

Des indications intéressantes ont été fournies à cette occasion par l'étude de l'adsorption moléculaire des gaz et des vapeurs sur catalyseurs à teneurs variables de corps ajoutés. Nous mentionnerons les résultats obtenus dans le cas d'oxyde de magnésium avec addition de bioxyde d'étain introduit par voie de traitement pyrolytique, au cours de la préparation d'oxyde de magnésium sur composés métallo-organiques et minéraux de l'étain. Le contrôle de la quantité ajoutée a été effectué par les procédés polarographiques et spectro-analytiques.

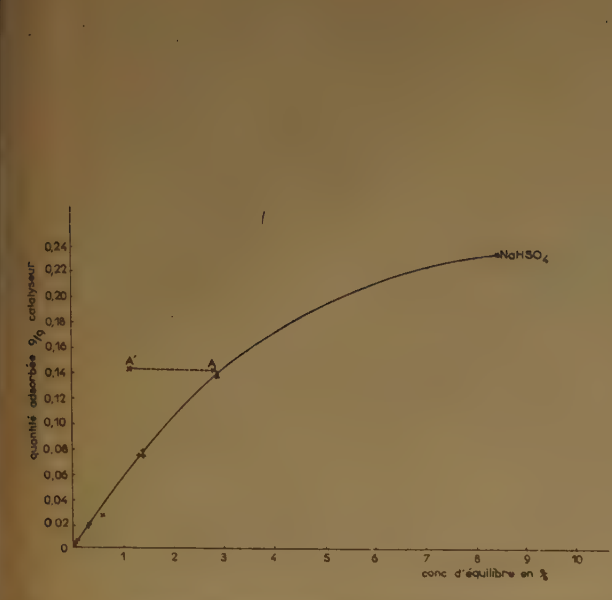


Fig. 2. — Isotherme d'adsorption de $NaHSO_4$ sur oxyde de zinc.

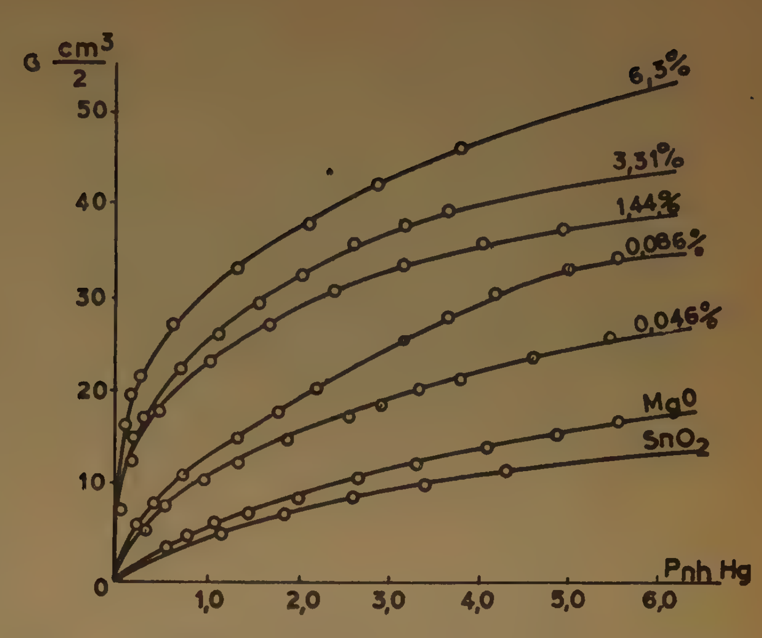


Fig. 4. — Isothermes d'adsorption de l'azote sur oxyde de magnésium à teneur différente en bioxyde d'étain.

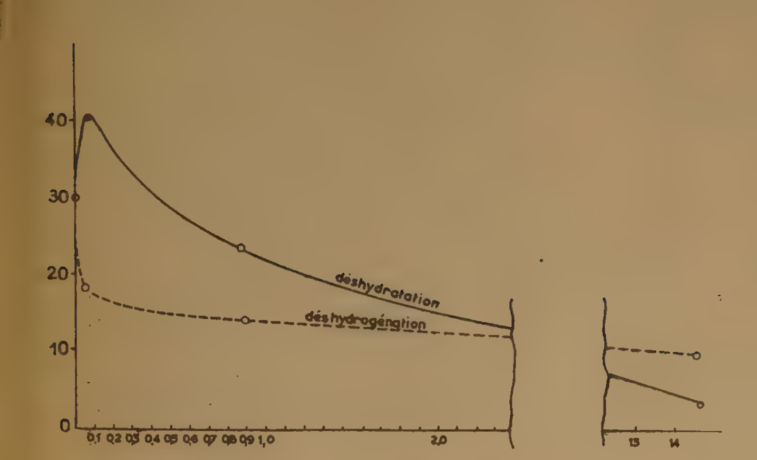


Fig. 3. — Dépendance de la vitesse de déshydratation (C_3H_6) et de déshydration (W_{H_2}) de l'alcool isopropylique de la teneur Na H SO_4 dans l'oxyde de zinc.

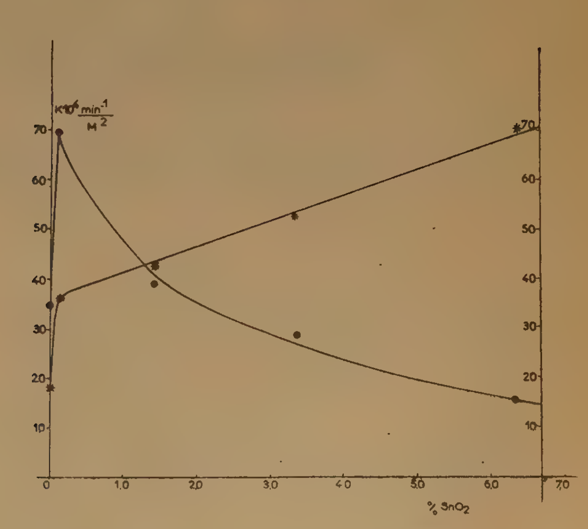


Fig. 5. — Modification de l'activité spécifique et de la grandeur de la surface spécifique de l'oxyde de magnésium selon son contenu en additions de bioxyde d'étain.

L'activité catalytique des échantillons de catalyseurs a été étudiée par rapport à la décomposition de l'eau oxygénée. L'adsorption de l'azote sur échantillons choisis a été étudiée dans le domaine des basses pressions de 0,001 mm à 7 mm. La surface spécifique des échantillons a été déterminée d'après l'adsorption des vapeurs de *n*-heptane.

Il a été établi qu'ayant ajouté de petites quantités de bioxyde d'étain sur l'oxyde de magnésium, on obtient un très fort accroissement de la surface de celui-ci, l'isotherme du système mixte (comme il ressort de la figure 4) ne peut pas être interprété comme la somme de l'isotherme de l'oxyde de magnésium pur et de bioxyde d'étain, si fortement dispersé qu'ait été celui-ci. La modification de la surface du catalyseur (MgO) après d'oxyde d'étain est, non seulement de nature quantitative, mais aussi qualitative et aboutit à une modification de l'activité catalytique. La figure 5 représente la courbe de modification de l'activité spécifique catalytique des échantillons d'oxyde de magnésium à la suite d'apport de bioxyde d'étain. La même figure montre la grandeur de la modification de la surface spécifique du catalyseur. Comme il ressort nettement de cette figure, la relation de l'activité spécifique à la teneur en composé ajouté est caractérisée par une courbe avec un maximum correspondant à une teneur en bioxyde d'étain de l'ordre de 0,086 %.

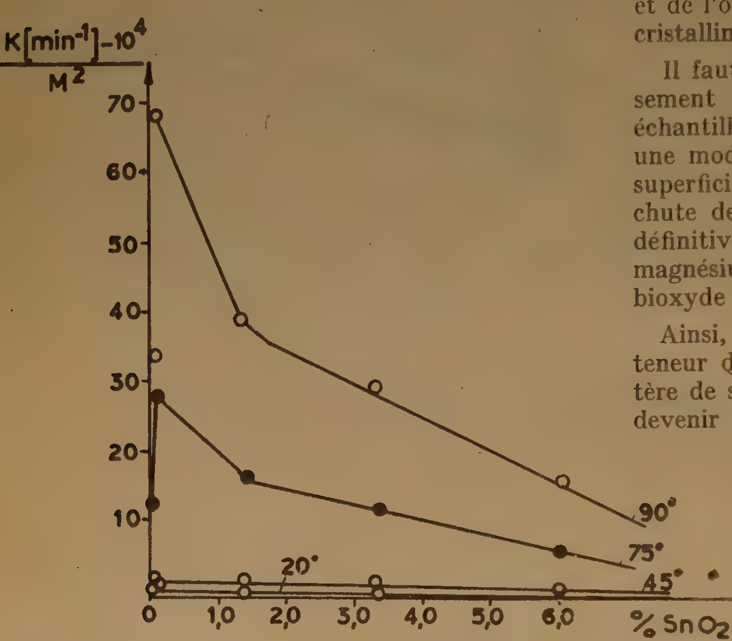


Fig. 6. — Dépendance de l'activité spécifique de l'oxyde de magnésium de la teneur de l'addition de bioxyde d'étain à diverses températures du procès catalytique.

En même temps, la relation qui existe entre la grandeur de la surface spécifique du catalyseur et la teneur en apport de bioxyde d'étain se représente par une courbe à branche fortement ascendante, suivie d'une partie moins fortement ascendante. Le point de transition entre la montée accentuée et la montée plus lente correspond à l'optimum de l'activité catalytique sur la courbe de modification. D'où présomption en faveur d'une nette différence de composition chimique de la surface du catalyseur au point optimum de l'activité catalytique qui aboutit, selon toute apparence, à la formation d'un composé superficiel particulier du bioxyde d'étain et de l'oxyde de magnésium, détruisant la structure cristalline de ce dernier.

Il faut croire qu'au fur et à mesure de l'accroissement de la teneur en bioxyde d'étain dans les échantillons d'oxyde de magnésium, il se produit une modification de la composition de ce composé superficiel. Cette modification s'accompagne d'une chute de l'activité catalytique et peut aboutir, en définitive, à la création, à la surface de l'oxyde de magnésium, d'une pellicule fortement dispersée de bioxyde d'étain.

Ainsi, lors de l'accroissement considérable de la teneur du composé ajouté au catalyseur, le caractère de son action change, qui, de modifiante, peut devenir formatrice de structure.

L'étude cinétique de la décomposition catalytique de l'eau oxygénée sur catalyseurs avec apports a montré que l'énergie d'activation, aussi bien que l'ordre de grandeur du multiplicateur préexponentiel, varie avec la teneur du composé ajouté. Dans certains cas, ces deux grandeurs se modifient dans le même sens, elles augmentent tout d'abord, atteignent une valeur maximum au point optimum de l'activité catalytique, puis diminuent. Cela a pour effet, avec le changement de température à la transformation des courbes de modification qui, de courbes à maximum fortement prononcé à plus hautes températures, passent à des courbes plus planes, puis droites, parallèles à l'axe des abscisses à plus basses températures. Ce déplacement des courbes de modification pour le système MgO susmentionné avec addition de bioxyde d'étain est représenté sur la figure 6. Pour un autre corps ajouté étudié par nous, l'oxyde d'antimoine introduit dans l'oxyde de magnésium, on a observé le même phénomène de transformation des courbes de modification avec le changement de la température de

la catalyse de décomposition de l'eau oxygénée (fig. 7).

Todes et Margolis ([27]) ont observé un peu avant nous des courbes analogues de modification pour

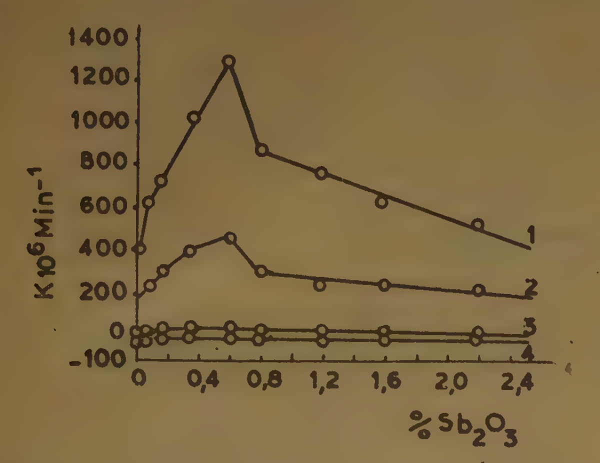


Fig. 7. — Dépendance de l'activité de l'oxyde de magnésium de la teneur de l'addition de trioxyde d'antimoine aux différentes températures du procès catalytique. 1 : 84° C ; 2 : 70° C ; 3 : 45° C ; 4 : 30° C.

l'oxydation de l'isooctane sur chromite de cuivre avec addition d'acide silicique.

Dans le cas, les auteurs ont observé la transition de la courbe avec maximum en courbe à activité catalytique, minimum en un point correspondant à une teneur déterminée en composé ajouté à action modificatrice.

La dépendance symbatique entre l'énergie d'activation, le multiplicateur pré-exponentiel de la teneur des addenda introduits dans le catalyseur a également été observée par Rienacker ([26]) pour les catalyseurs mixtes CuO-Cr_2O_3 dans le cas des réactions d'oxydation de l'oxyde de carbone par Roubinstein ([27]), pour le nickel avec addition d'oxyde de magnésium (dans la déshydrogénation du cyclohexane), par Margolis et Krylov ([28]), pour le trioxyde de tungstène avec addition de soude caustique, pour l'oxydation de l'isooactane, etc.

Il y a des indications selon lesquelles il existe dans certains cas un type quelque peu différent de changement de la température du caractère des courbes de modification lorsqu'il y a changement du procès catalytique. A plus haute température du procès catalytique la dépendance de l'activité du catalyseur de la quantité d'addenda introduit est caractérisée par une courbe à minimum. Lors de l'abaissement de la température, celle-ci se transforme en courbe maximum. Dans ce cas, la valeur de l'énergie d'activation et du multiplicateur préexponentiel se modifie également d'une manière symbatique, mais traverse le maximum au point extrême.

Il faut également signaler l'exemple de déplacement antibatique de la grandeur de l'énergie d'activation et du multiplicateur préexponentiel observé par Couper et Eley ([29]) pendant l'étude de la conversion ortho-parahydrogène sur alliages d'or et de palladium de compositions diverses.

Sur la figure 8 empruntée à notre étude ([30]) sont représentés des schémas de types possibles de dépendance entre les grandeurs de l'énergie d'activation et du facteur préexponentiel d'une part et de la quantité d'addenda introduits dans le catalyseur d'autre part. Des cinq types possibles, quatre ont été observés et décrits dans nos travaux comme dans ceux d'autres chercheurs. Quant au cinquième type,

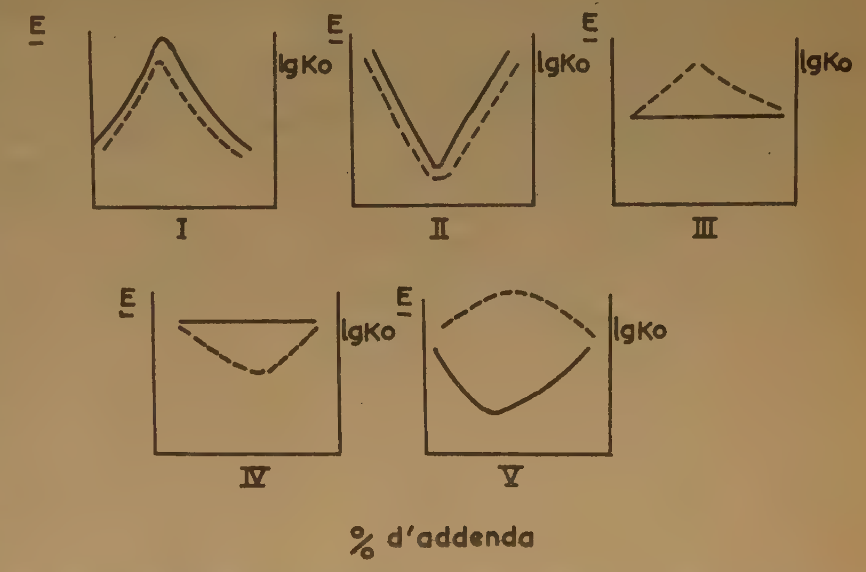


Fig. 8. — Types possibles de modifications entre la grandeur de l'énergie d'activation et du multiplicateur préexponentiel de la quantité des additions introduites dans le catalyseur. — I : modification symbatique des valeurs de E et lgK^o traversant le maximum. *II* : modification symbatique de la valeur de E et lgK^o traversant le minimum. *III* : modifications de lgK^o traversant le maximum alors que la grandeur d'énergie d'activation ne dépend pratiquement pas du contenu de l'addition (ce cas correspond à la promotation « classique »). *IV* : modification de lgK^o traversant le minimum d'activité catalytique alors que la grandeur de l'énergie d'activation ne dépend pratiquement pas de la teneur de l'addenda. *V* : modification antibatique de E et lgK^o.

son existence n'a pas encore été expérimentalement démontrée.

Résumant notre exposé ci-dessus, il faut signaler que l'étude de le microchimie de la surface des catalyseurs par les méthodes radiochimiques, méthodes d'adsorption et cinétiques fournit une indication sur son rôle décisif dans la création de la surface active du catalyseur. Sous le jour des notions théoriques exposées et des données expérimentales, l'opposition habituelle entre le promoteur et le poison perd sa raison d'être. De ce point de vue perd son importance la classification de MITTASCH ([31]) adoptée jusqu'à présent avec division des dépendances de l'activité des catalyseurs du contenu des addenda sur des types établis une fois pour toutes. Cette classification ne tient absolument pas compte de la liaison entre la nature chimique des addenda et les particularités du mécanisme des différents procédés chimiques, les possibilités d'action sélective des addenda et le caractère double de l'action des additions selon le diapason de concentration et enfin, les possibliités de transformation des courbes : « activité-composition », lors de la variation de la température, du procédé catalytique.

BIBLIOGRAPHIE

(1) H. TAYLOR. — *J. Phys. Chem.*, 1926, **30**, 145.
(2) A. SMEKAL. — *J. Elektrochem.*, 1928, **34**, 477 ; 1929, **35**, 567.
(3) K. ABLÉZOVA et S. ROGUINSKI. — *Journal Fizitcheskoi Khimii*, 1935, A **174**, 449.
(4) K. ABLÉZOVA et T. TSÉLLINSKAIA. — *Ibid.*, 1937, **9**, 252.
(5) S. Z. ROGUINSKI. — *Ibid.*, 1941, **15**, I.
(6) LOHSE. — *Catalytic Chemistry*, 1945.
(7) H. TAYLOR. — *Discussion Far. Soc.*, 1950, **8**, 9 ; *Ind. Eng. Chem.*, 1953, **45**, 1440.
(8) G. M. SCHWAB. — *Zs. Angew. Chem.*, 1953, **65**, 502.
(9) CURIE et JOLIOT. — *Compt. Rend.*, 1934, **198**, 254, 559.
(10) N. E. BREJNÉVA et S. Z. ROGUINSKI. — *Journal Fizitcheskoi Khimii*, 1936, **8**, 849 ; *Ouspékhi Khimii*, 1938, **7**, 1503.
(11) S. Z. ROGUINSKI. — *Izvestia Akadémii Naouk S.S.S.R.*, 1940, IV, 350, séria fizitcheskaia.
(12) N. E. BREJNÉVA. — *Les problèmes de cinétique et de catalyse (Méthodes d'étude des catalyseurs)*, 1948, 315 pages, Editions de l'Acad. des Sciences d'U.R.S.S., en russe.
(13) S. Z. ROGUINSKI. — *Adsorption et catalyse sur surfaces non homogènes*, 1948. Editions Acad. des Sciences de l'U.R.-S.S., en russe.
(14) G. M. JABROVA, S. Z. ROGUINSKI et E. A. FOKINA. — *Doklady Akadémii Naouk*, 1948, **52**, 315.
G. M. JABROVA et E. A. FOKINA. — *Recueil. Problèmes de cinétique et de catalyse*, t. VI (Catalyse hétérogène), 1949, Ed. Acad. des Sciences de l'U.R.S.S., en russe.
(15) F. F. WOLKENSTEIN. — *Journal fizitcheskoi Khimii*, 1951, 6.
(16) L. V. PISSARJEVSKI. — *Travaux choisis* Ed. Acad., des Sciences de l'U.R.S.S.
(17) S. Z. ROGUINSKI et F. F. WOLKENSTEIN. — *Recueil, Catalyse* (travaux de la Conférence de l'Union Soviétique pour la catalyse consacré à la mémoire de L. V. PISSARJEVSKI), 1950, p. 34. Ed. Acad. des Sciences de la R.S.S. d'Ukraine, en russe.
(18) S. Z. ROGUINSKI. — *Recueil de problèmes de cinétique et de catalyse*, t. VI (Catalyse hétérogène), 1949, p. 9, Ed. de l'Acad. des Sciences de l'U.R.S.S., en russe.
(19) S. Z. ROGUINSKI. — *Doklady Akademii Naouk*, 1952, **87**, 1013.
(20) S. I. EOVITCH, G. M. JABROVA, L. L. MARGOLIS et S. Z. ROGUINSKI. — *Doklady Akademii Naouk*, 1946, **52**, 425.
(21) G. M. JABROVA, S. Z. ROGUINSKI et E. A. FOKINA. — *Journal obchtchei Khimii*, 1954, **24**, **10**.
(22) O. V. KRYLOV, S. Z. ROGUINSKI et E. A. FOKINA. — *Doklady Akadémii Naouk*, 1954.
(23) A. CLARK. — *J. Ind. Eng. Chem.*, 1953, **45**, 1476.
(24) G. M. JABROVA, L. N. KOUTSÉVA et C. Z. ROGUINSKI. — *Doklady Akadémii Naouk*, 1953, **92**, 569 ; 1954, **94**, 73.
(25) O. M. TODES et L. I. MARGOLIS. — *Iswestia Akadémii Naouk S.S.S.R., Otd. Khim. Naouk*, 1947, 443, 1946, 475.
(26) G. RIENACKER. — *J. anorg. chem.*, 1949, **258**, 280.
(27) A. M. ROUBINSTEIN. — Recueil. *Problèmes de cinétique et de catalyse*, t. VI (Catalyse hétérogène), 1949. Ed. Acad. des Sciences de l'U.R.S.S., en russe.
(28) L. I. MARGOLIS et O. V. KRYLOV. — *Journal obchtchéi khimii*, 1950, **20**, 991.
(29) A. COUPER et D. ELEY. — *Nature*, 1949, **164**, 578.
(30) G. M. JABROVA. — *Ouspékhi Khimii*, 1951, **20**, 450.
(31) A. MITTASH. — *Advances in catalysis*, 1950, v. II, 94.

DISCUSSION GÉNÉRALE IV

Cette discussion comprend trois parties qui ont débuté respectivement : 1. par l'exposé que M. Nikolaev a bien voulu présenter sur la théorie des ensembles actifs de Kobozev ; 2. par un exposé de M. Dowden ; 3. par un exposé de M. Robert.

1. Exposé de M. NIKOLAEV
sur la théorie des ensembles actifs de Kobozev

Le rapprochement de plusieurs particules d'un catalyseur (atomes ou molécules) peut donner, en général, naissance à un certain nombre de structures différentes. Parmi ces structures, la structure cristalline correspond à un minimum d'énergie et un maximum d'ordre. L'activité catalytique, par rapport à une réaction donnée, est une fonction très compliquée des paramètres géométriques de la structure. Non seulement le plus grand degré d'ordre ne correspond pas à l'activité la plus élevée, mais, au contraire, les catalyseurs possédant un réseau cristallin idéal ne présentent, en général, qu'une faible activité catalytique.

Le problème central de la «théorie des ensembles», développée en 1939 par Kobozev ([1], [2]), concerne l'étude du comportement de particules catalytiquement actives sous forme de couches très diluées,

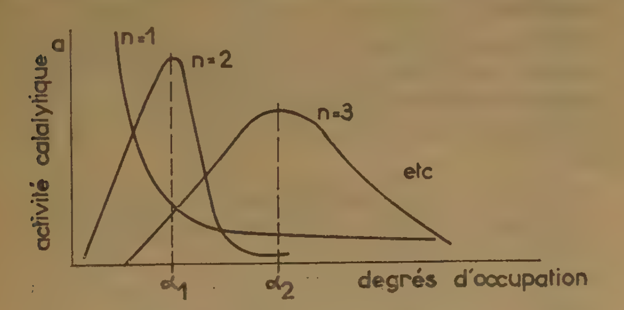


Fig. 1. — Types des courbes $a = f(\alpha)$.

obtenues par adsorption du catalyseur sur différents supports. Kobozev a étudié la variation de l'*activité catalytique spécifique*, c'est-à-dire rapportée à une seule particule (atome ou molécule) de la substance déposée, en fonction du degré de recouvrement α de la surface du support. Il a montré que cette relation

$$a = f(\alpha)$$

s'exprime, en général, par une courbe présentant un maximum (fig. 1). Pour expliquer l'existence des maxima, Kobozev a émis l'hypothèse que, aux concentrations α_1, α_2, etc., correspondant à ces maxima, la majorité des particules de catalyseur forment sur la surface du support des combinaisons particulièrement actives du point de vue catalytique ; Kobozev a appelé ces combinaisons des « ensembles actifs ».

L'image physique de la formation de ces ensembles se réduit à ceci : la surface du support est, en général, très hétérogène. La particule du catalyseur, adsorbée sur la surface du charbon ou du gel de silice par exemple, ne peut pas se déplacer sur toute cette surface sans rencontrer des obstacles. Ses déplacements sont gênés et limités par des barrières énergétiques ou topographiques, dont le franchissement exige une certaine énergie d'activation. Par conséquent, on peut considérer la surface du support comme un ensemble de domaines fermés (« domaines de migration ») dont les particules de catalyseurs déposées sur le support ne peuvent pas franchir les limites (fig. 2).

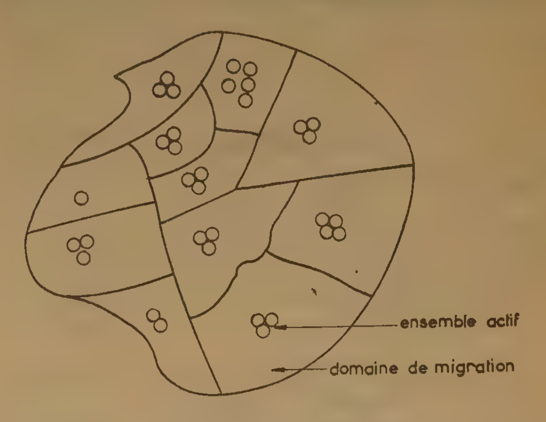


Fig. 2. — Schéma de répartition des particules entre les domaines de migration. La figure correspond au cas où la formation d'ensembles de trois particules possède la plus grande probabilité.

Quand on dépose les particules de catalyseurs sur le support, par exemple par adsorption à partir de solutions très diluées, elles se distribuent entre les

différents domaines suivant les lois statistiques. KOBOZEV a admis, comme loi de distribution, l'équation de POISSON :

$$W_n = \frac{1}{n!} p^n \alpha^n e^{-p\alpha}$$

où W_n est la probabilité de formation d'un ensemble de n particules, α le degré de recouvrement de la surface et p la dimension moyenne des domaines de migration exprimée en surfaces atomiques ou moléculaires de la substance déposée.

Il est évident que, pour chaque degré de recouvrement, il y aura un groupement (« ensemble ») de n particules que l'on rencontrera le plus souvent ; c'est lui qui se trouvera réalisé dans le plus grand nombre de « domaines de migrations ». Le groupement le plus fréquent correspondant au degré d'occupation α_{max}, pour lequel l'activité spécifique est maximum, correspondra à l'ensemble actif.

La partie du catalyseur, qui se trouvera sous forme d'ensembles actifs, sera :

$$\gamma = \frac{(p\,\alpha)^{n-1}}{(n-1)!} e^{-p\alpha}$$

On peut montrer (2) que :

$$p = \frac{\log \frac{a_1}{a_2}}{\alpha_{max} \log \frac{\alpha_1}{\alpha_2} - \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{2,3}}$$

et que :

$$n = 1 + p\,\alpha_{max}$$

On peut ainsi calculer le nombre n, c'est-à-dire le nombre de particules (atomes ou molécules) du catalyseur formant un ensemble actif, à partir des valeurs de l'activité spécifique, a_1 et a_2, pour deux degrés de recouvrement connus, α_1 et α_2 (fig. 3).

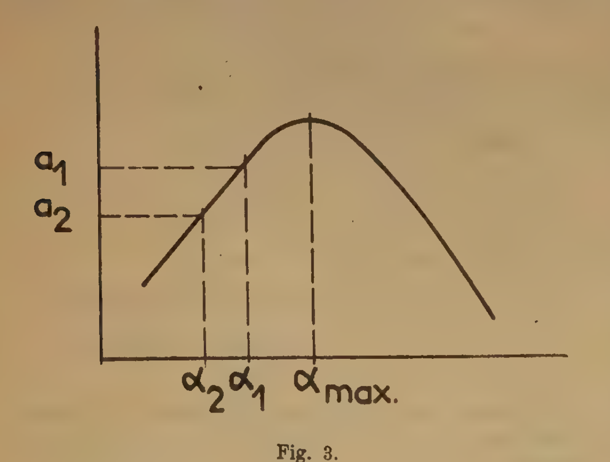


Fig. 3.

KOBOZEV et ses collaborateurs ont déterminé, pour de nombreuses réactions (environ 20), le nombre de particules constituant l'ensemble actif. Ils ont ainsi trouvé que, dans le cas de la synthèse de l'ammoniac, l'ensemble actif se compose de trois atomes de fer ($[Fe_3]$), ce nombre restant constant pour des dépôts de fer sur différents supports. L'ensemble actif pour l'hydrogénation de l'éthylène se compose de deux atomes de palladium ($[Pd_2]$) ; l'hémine sur support de charbon forme un « ensemble » unimoléculaire, etc..

La question de la nature physique des ensembles a soulevé de nombreuses controverses. Faut-il les considérer comme les éléments, les « germes » d'un réseau cristallin, ou leur état se rapproche-t-il d'un état amorphe ?

Pour résoudre cette question, KOBOZEV et ses collaborateurs (3) ont étudié les propriétés magnétiques des dépôts très dilués de substances catalytiquement actives : platine, fer, chlorure de cobalt, nitrate de nickel, argent métallique sur divers supports (Pt/SiO_2, Fe/charbon, $CoCl_2/SiO_2$, $Ni(NO_3)_2$/charbon, Ag charbon, $Ag/BaSO_4$, $Ag/BaCO_3$). Tous ces composés paramagnétiques possèdent, à l'état de couches diluées, un paramagnétisme anormalement élevé. C'est ainsi, en particulier, que les dépôts dilués de fer se comportent quantitativement et qualitativement comme le platine paramagnétique.

Les auteurs pensent que ces résultats doivent être interprétés comme une conséquence d'une modification de la statistique d'aimantation d'un « gaz paramagnétique ». Le comportement du fer, sous forme de dépôt dilué sur support, démontre que ces dépôts ont une structure purement atomique et non cristalline (4).

Cette conclusion signifie que, dans le domaine des couches adsorbées très diluées, nous avons affaire non à des structures cristallines, mais à des structures d'un autre type que KOBOZEV appelle « subcristallines ».

Il est possible que, dans la formation des ensembles subcristallins, interviennent non seulement des forces d'interaction entre les particules de l'ensemble, mais aussi les forces d'interaction entre ces particules et le support. C'est indubitablement le cas, par exemple, pour des ensembles ioniques. Tout comme les atomes, les ions adsorbés sur la surface se trouvent dans des puits de potentiel ; les « parois » de ces puits délimitent les domaines de migration.

Le rapprochement des ions conduit à une interaction spécifique, décrite dans les travaux de KOBOZEV et de SELWOOD, et qui entraîne une diminution du paramagnétisme des ions. SELWOOD a montré que l'oxyde de chrome déposé sur alumine possède une susceptibilité très voisine de celle de l'oxyde de chrome sous forme de gel (5). Il existe donc une analogie profonde entre l'état amorphe d'un composé et son

état quand il se trouve déposé sous forme d'une couche très diluée sur un support.

Cette circonstance suggère la conclusion que les formations possédant une activité catalytique élevée se trouvent dans un état amorphe. L'étude de la nature physique des ensembles et celle des structures subcristallines en général, commencées par l'examen de leurs propriétés magnétiques, étendront sans aucun doute nos connaissances des états de la matière qui conduisent à une grande activité catalytique.

BIBLIOGRAPHIE

(1) N. I. Kobozev. — *Zh. fiz. Khim.* (1939), **13**, 1.
(2) N. I. Kobozev. — *Acta physicochimica U.R.S.S.* (1946), **21**, 294.
(3) A. Evdokinov, U. Ozeretzkovski, J. Zubovitch et A. Maltzer. — *Zh. fiz. Khim.* (1952), n° 1.
(4) *Ibid.* (1952), n° 9, *p.* 1372.
(5) Selwood. — *Advances in catalysis*, 1952.

DISCUSSION

M. Turkevich. — Quels sont les faits expérimentaux plaidant en faveur d'un ensemble (Pd_2) dans la réaction de l'éthylène ?

Si l'on admet que la réaction implique deux atomes de palladium, il est difficile de comprendre pourquoi la réaction $C_2H_2 + D_2$ donne toute la série des éthanes C_2H_6, C_2H_5D, $C_2H_4D_2$, $C_2H_3D_3$, $C_2H_2D_4$, C_2HD_5, C_2D_6 et pas uniquement l'éthane $C_2H_4D_2$. Cela a été démontré par Schlisser, Bond et Turkevich à Princeton, ainsi que par Wilson, Stevenson, Etvos et Wagner. Les expériences ont été effectuées sur un grand nombre de catalyseurs dont le palladium, et dans des conditions très variées. On peut exclure le mécanisme selon lequel l'éthylène serait adsorbé sur deux atomes de palladium de l'ensemble et réagirait ensuite avec l'hydrogène gazeux. Il est également exclus que ce soit l'hydrogène qui soit adsorbé sur deux atomes de palladium et réagisse ensuite sur l'éthylène provenant de la phase gazeuse. Pour interpréter la distribution du deutérium dans l'éthane formé, il faut sûrement admettre la participation d'un grand nombre de molécules d'éthylène et de deutérium dans le « pool » réactionnel ; mais cela est contraire à l'hypothèse d'une réaction ayant lieu sur deux atomes de palladium. Il faut remarquer que, dans les conditions expérimentales effectivement réalisées, il n'y a pas d'échange entre l'éthane et le deutérium.

M. Nikolaev. — L'argument en faveur de l'existence d'un ensemble diatomique (Pd_2) est basé sur l'étude de la courbe de variation de l'activité spécifique en fonction du degré de recouvrement de la surface. Cette courbe possède un maximum pour le degré de recouvrement pour lequel la formation d'un ensemble diatomique possède la probabilité la plus grande. En se servant des méthodes de préparation de catalyseurs utilisées par M. Turkevich, on ne peut pas s'attendre à trouver sur la surface uniquement des structures subcristallines. De tels catalyseurs possèdent des surfaces très hétérogènes et il est probable que le catalyseur contient plusieurs phases de compositions différentes. Il s'ensuit que son action ne peut pas être sélective. On ne peut pas exclure non plus une action de l'hydrogène dissous à l'état atomique dans le palladium.

M. Bauer. — Y a-t-il un moyen expérimental direct d'évaluer les dimensions des domaines ?

M. Nikolaev. — Pour déterminer les dimensions de la surface de migration, il faut connaître les valeurs de l'activité catalytique a_1 et a_2 pour les deux degrés respectifs de recouvrement α_1 et α_2, ainsi que le degré de recouvrement α_{max} correspondant au maximum de l'activité. La valeur du domaine de migration p, exprimé en surfaces atomiques, s'obtient à partir de l'équation :

$$p = \frac{\log \frac{a_1}{a_2}}{\alpha_{max} \log \frac{\alpha_1}{\alpha_2} - \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{2{,}3}}$$

Il existe d'autres méthodes indépendantes pour évaluer la valeur de p. Elles sont basées sur l'étude des phénomènes d'empoisonnement, sur l'observation, en fonction du temps, de la diminution de l'activité résultant de la formation d'ensembles inactifs à partir de particules actives isolées, sur des mesures magnétiques, etc. (voir pour plus de détails, *Acta physicochimica U.R.S.S.*, n° 2, 1946 ; *Zh. fiz. Khim.*, fasc. 9, 1952).

M. Bond. — Je voudrais demander à M. Nikolaev quels étaient le support et la concentration en palladium des catalyseurs de Kobozev, dont il a parlé.

En ce qui concerne la suggestion selon laquelle l'échange de deutérium dans l'hydrogénation d'oléfines pourrait être due aux atomes de deutérium dissous dans le métal, elle ne me semble pas plausible. En effet, vos résultats ont été obtenus avec des particules de platine très petites, où deux tiers du nombre total des atomes par particule se trouvent à la surface et où il n'existe pratiquement pas de masse métallique.

M. Nikolaev. — La détermination du nombre d'atomes constituant l'ensemble du palladium sur le charbon et le sulfate de baryum a été faite sur la base de données de Sabalitschka et Zimmerman (*Ber.*, 1930, **63**, 375).

La concentration superficielle de substance active dans les catalyseurs préparés par adsorption est très faible ; elle correspond à des degrés de recouvrement de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-4}.

La question de la présence ou de l'absence d'hydrogène atomique doit être résolue dans chaque cas en tenant compte des propriétés individuelles du catalyseur.

M. Rodier. — 1. Le Docteur Nikolaev a-t-il effectué des mesures magnétiques à basse température ?

2. A-t-il étudié la variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la concentration en métal ?

3. Je signale au Docteur Nikolaev un mémoire récent de Selwood concernant la propriété du palladium hydrogéné sur support ; l'étude de Selwood présente certaines analogies avec une partie du travail du Docteur Nikolaev et il y aurait sans doute intérêt à confronter les résultats obtenus.

M. Nikolaev. — La relation entre la susceptibilité magnétique et la concentration superficielle pour le fer et l'argent a été étudiée par Kobozev et ses collaborateurs (voir *Zh. fiz. Khimii U.R.S.S.*, fasc. 9, p. 1350, 1952).

M. Scott. — Je voudrais poser à M. Nikolaev une question concernant l'application possible de son travail sur les complexes de composés azotés avec le cuivre et le fer au cas de systèmes biologiques d'oxydation contenant ces métaux, en particulier aux peroxydases et aux catalases. George (*Nature*, 1952, **169**, 612) a suggéré l'idée de l'intervention d'un atome de fer tétra-

valent dans la suite des réactions au cours desquelles la peroxydase catalyse l'oxydation des phénols et amines par l'eau oxygénée. Un exemple d'une telle possibilité serait le complexe de l'ion « ferryl » FeO_3^{++}.

La stabilisation d'une telle structure devrait dépendre des possibilités de résonance de l'hématite. Y a-t-il des indications qui rendent plausibles l'existence de tels intermédiaires dans les systèmes les plus actifs étudiés par M. NIKOLAEV ?

Est-ce que M. NIKOLAEV pourrait faire des suggestions générales concernant la fonction de l'atome métallique dans les systèmes biocatalytiques ?

M. Nikolaev. — C'est un fait bien connu que, dans les composés complexes, les métaux ont souvent une valence plus élevée que la valence normale. Etant donné ce fait, il me semble que l'existence de l'ion Fe^{+4}, dans le cas étudié par GEORGE, est possible.

La question de la nature de ces composés pourrait être expliquée probablement par des méthodes magnétochimiques. Au cours de nos expériences, nous avons observé la formation de CuO_2 dans la réaction de décomposition de $Cu(NH_3)_4$ sous l'influence de H_2O_2. Nous avons considéré ce composé comme du peroxyde de cuivre.

Le rôle biologique des composés complexes est déterminé non seulement par leurs fonctions dans les processus, mais aussi par leur faculté d'orienter les additions dans la sphère de coordination, favorisant ainsi leur action réciproque.

---

2. Exposé de M. DOWDEN.

L'activité des métaux tels que nickel, palladium, platine, présentant des orbitales *d* sous-jacentes vacantes, est grande, pour de nombreuses hydrogénations et oxydations simples, par rapport à celle de métaux qui n'en possèdent pas (cuivre, argent, or). Cela est particulièrement vrai lorsque le métal du catalyseur est sous une forme massive, c'est-à-dire pas trop éloigné de son état thermodynamique standard.

Je désirerais donner un exposé préliminaire très bref d'un modèle qui rend compte de tels résultats expérimentaux (par exemple ceux trouvés par BORESKOV), et qui s'étend au domaine de la catalyse homogène en solution par les ions complexes des métaux de transition et peut être importante pour les théories de KOBOZEV.

a) *Métaux.*

Nous allons décrire notre métal en nous servant de la théorie de la liaison de valence résonnante de PAULING, mais sans être en aucune façon liés par elle ; de cette façon, nous adopterons le point de vue quasi-chimique déjà présenté par le Professeur SCHWAB. L'état de valence et l'hybridation des orbitales des atomes à la surface seront différents de ce qu'ils sont dans la masse et dépendront de la géométrie locale (vacances, dislocations d'arête et en spirale, substances adsorbées, supports, etc.).

Dans le cas simple d'une surface plane exposée au vide complet, les orbitales liantes *dsp* seront dirigées parallèlement à la surface ou vers l'intérieur de la matière — il n'y aura pas de valences libres, de l'ordre de grandeur des valences normales, se projetant dans le vide. Cela signifie que pour le cuivre, l'argent et l'or, les surfaces sont *relativement* saturées par comparaison à celles de nickel, palladium et platine, par exemple, où il reste des orbitales atomiques non saturées, surtout du type *d*, capables de liaisons faibles. Ces orbitales atomiques peuvent former des liaisons π sur la surface, mais de telles liaisons peuvent être faibles.

Par ailleurs, les orbitales *d* vacantes réagiront avec celles de l'adsorbat pour diminuer l'énergie de formation du complexe activé, de sorte que ce dernier est stabilisé à basses températures (fig. 1) pour donner un type de chimisorption que j'ai appelé type C (d'après EMMETT et al.). A des températures plus

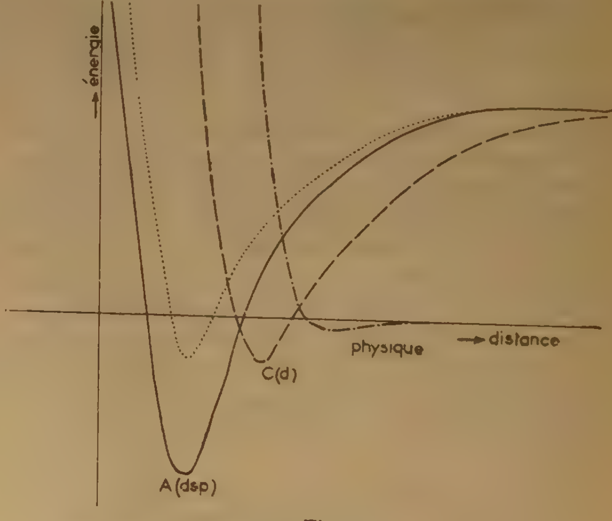


Fig. 1.

hautes, il y a suffisamment d'énergie disponible pour effectuer la réorganisation des valences avec production d'une chimisorption fortement liée, utilisant les propriétés liantes des orbitales *dsp* (type A).

Les propriétés magnétiques des solides font penser que, à l'échelle chimique, l'interaction entre orbitales

atomiques d est faible et nous pensons que les chaleurs d'adsorption sur ces centres ne diminuent que lentement avec le recouvrement (en tout cas pour l'adsorption sur centre unique). D'autre part, la forte interaction entre orbitales *dsp* implique la possibilité d'une diminution de la chaleur d'adsorption du type A avec le recouvrement, comme on l'observe d'ordinaire.

Ainsi les possibilités de chimisorption sont multiples et dépendent des énergies relatives et des positions des courbes qui sont fonctions de la topographie locale, du fait que l'acte primaire de la chimisorption est localisé.

Pour la chimisorption de l'hydrogène sur du cuivre, de l'argent et de l'or massifs, la courbe C se trouve si haut que la surface d'énergie est essentiellement celle de la courbe A, qui correspond à l'adsorption uniquement physique, c'est-à-dire que la chimisorption ne peut se produire parce que les énergies d'excitation du type $3d^{10}\ 4\ s \rightarrow 3d^{9}$ etc., sont trop fortes.

Sur du nickel évaporé tel que l'a utilisé Beeck à basses températures, où il y a très vraisemblablement une forte concentration de vacances et de dislocations, le type C se transforme immédiatement en type A. Sur les films frittés de Tompkins et les catalyseurs d'Emmett, le type C peut se séparer et être responsable de l'échange H_2-D_2 à basse température.

La chimisorption de type A (*dsp*) sur une surface nue a une chaleur élevée et cette dernière augmente lorsque, dans une grande période, le rapport électron/atome diminue, ce qui revient à dire lorsque l'énergie de Fermi diminue. Une telle chimisorption correspond à un composé stable, sans intérêt pour la catalyse. Comme la chaleur de la chimisorption A diminue avec le recouvrement de la surface, l'énergie d'activation augmente de la façon usuelle, et il y a deux types de chimisorption capables de produire la catalyse : le type C, d'énergie d'activation nulle ou presque nulle, mais de faible recouvrement aux températures élevées et le type A d'énergie d'activation élevée. Un ou deux de ces types est responsable du parallélisme trouvé par Schäfer entre le coefficient d'accommodation thermique de la vibration C-H dans l'éthane et la vitesse de déshydrogénation de l'éthane (900° C) en présence d'une série d'alliages cuivre-platine (*Z. Elektrochem.*, 1952, **56**, 398).

Lorsque les chaleurs initiales d'adsorption augmentent, une fraction plus petite de la surface est disponible pour la réaction rapide via A ou C et cela peut expliquer le résultat de Boreskov, qu'une forte activité est réservée aux solides pour lesquels la bande d est presque remplie, c'est-à-dire où il y a la plus petite quantité d'auto-empoisonnement.

b) *Semi-conducteurs.*

Du point de vue chimique, le métal nickel peut être considéré comme contenant Ni^{+} Ni^{2+}, et très peu de Ni^{3+}. Transportons ces ions dans un réseau d'oxyde pour donner NiO_x ; dans le vide absolu, la surface est du type de la figure 2, et dans une réaction, par exemple d'oxydation de l'ammoniac, cette surface adsorbe de l'oxygène, de l'eau ou de l'ammoniac (fig. 3 purement schématique comme la précédente).

Ni^{2+} O^{2-} Ni^{3+} O^{2-} □ O^{2-}
O^{2-} Ni^{2+} O^{2-} Ni^{2+} O^{2-} Ni^{2+} Fig. 2.

H_2 R H^3
O O N
Ni^{2+} O^{2-} Ni^{3+} O^{2-} ⊔ O^{2-} Ni^{2+}
O^{2-} Ni^{2+} O^{2-} Ni^{2+} O^{2-} Ni^{2+} Fig. 3.

On tend actuellement à discuter ces réactions et des réactions analogues en ne se servant que d'électrons quasi-libres (semi-conducteurs du type n) ou de trous (semi-conducteurs du type p) et sans tenir compte de la configuration électronique spécifique des ions. Ainsi la majeure partie des études sur les catalyseurs semi-conducteurs ignore le fait que les solides du type n étudiés ne renferment pas d'orbitales d sous-jacentes vacantes, tandis que ceux du type p en contiennent.

Le modèle utilisé pour les métaux doit aussi s'appliquer ici et, en fait, pour la magnétite, l'analogie est très poussée. On doit s'attendre encore à au moins deux types de chimisorption, une lâche faisant intervenir des orbitales d vacantes et une forte faisant intervenir les *dsp*, etc., selon le potentiel d'ionisation des électrons de l'adsorbat. De nouveau, la surface est couverte par le type A fort, l'oxygène complétant par exemple la coordination octaédrique de Ni^{2+} ; la chaleur d'adsorption décroît avec le recouvrement de la surface dû à la charge d'espace et autres effets de covalence et, en principe, on peut s'attendre à avoir deux mécanismes de catalyse, l'un impliquant le type A et l'autre le type C ($O = O$, etc.) comme on l'a proposé pour les métaux (voir Dell et Store, *Trans. Faraday Soc.*, 1954, **50**, 501). Pour l'adsorption de l'hydrogène du type A, il doit y avoir une ressemblance avec l'hydrogène dans l'ion hydroxyle.

Un tel modèle peut s'appliquer à tous les semi-conducteurs appartenant au type n, sans orbitales d sous-jacentes vacantes. Les orbitales d, à cause de leur position unique et de leurs propriétés, dominent ces problèmes de valences résiduelles, mais d'autres états de valence peuvent intervenir dans le même but pour les éléments qui ne sont pas de transition.

c) *Catalyse homogène.*

Transportons maintenant l'ion métallique en solution, en remplaçant l'énergie réticulaire cristalline par l'énergie de solvatation, par exemple :

O^{2-}		
O^{2-} Ni^{2+} NH_3	H_2	H_2
Ni^{2+} O^{2-}	O	O
O^{2-} Ni^{2+} OH_2	H_2O Ni^{2+} OH_2	H_2O Ni^{2+} NH_3 etc.
Ni^{2+} O^{2-}	O	O
	H_2	H_2

La configuration électronique du complexe, compte tenu des différences dans la symétrie du champ local, ne sera pas différente de celle du complexe dans le solide et nous pouvons nous attendre à trouver quelques analogies entre l'activité catalytique des réseaux respectifs et la configuration. Cela fut signalé par DOWDEN (*Ind. Eng. Chem.* 1952, **44**, 977), mais découvert en grand détail par TAUBE (*Chem. Reviews*, 1952, **50**, 69) qui a montré que, pour les complexes à « orbitales internes », les vitesses de réaction dépendaient étroitement de la présence de « trous » dans les orbitales atomiques. Cette analogie sera d'une grande signification pour la catalyse homogène, une fois écartée la complexité ou l'ignorance qui recouvre la chimie minérale.

Il existe actuellement un très petit groupe de réactions homogènes (hydrogénations, réactions oxo, etc.) dans lesquelles des complexes binucléaires de cuivre et de cobalt jouent des rôles importants. D'après une étude de ces composés et de composés apparentés, il semble probable que les atomes métalliques de ces complexes soient séparés par des distances pas très différentes de celles qui existent dans le métal. Ils ont donc des configurations électroniques et des distances interatomiques pas très différentes de celles qu'ils ont dans les métaux actifs. Est-il surprenant qu'ils présentent alors quelque activité ?

Fixons maintenant par chimisorption un tel complexe sur un support pour former une couche diluée. L'énergie de solvatation est remplacée par l'énergie d'adsorption et le complexe peut encore posséder de l'activité. Un tel complexe binucléaire adsorbé n'est pas différent, en principe, des complexes de KOBOZEV, bien que l'affaire doive être plus compliquée que cela.

En résumé, il est possible de tracer une esquisse de l'influence de la configuration électronique dans tout le domaine de la catalyse : cette esquisse est la plus claire dans les solides, mais elle sera un outil utile dans la catalyse homogène lorsque l'on aura une connaissance plus grande de la structure des complexes.

Plus ça change, plus c'est la même chose (*).

DISCUSSION

M. Turkevich. — Nous avons observé à Princeton que, dans l'emploi de platine pour hydrogéner l'éthylène, les complexes binucléaires avec l'éthylène sont précédés de la formation de platine colloïdal. Le même fait pourrait bien se retrouver pour les complexes de cuivre.

M. Dowden. — Certainement, l'emploi de complexes à base de platine, se décomposant aisément en métal actif, ne convient pas pour une étude directe.

Cependant, le travail de CALVIN et al. et ceux d'autres chercheurs américains démontrent nettement l'intervention de complexes binucléaires de cuivre dans l'hydrogénation homogène de quelques substances organiques simples.

M. Natta. — Il est possible de réaliser de nombreuses hydrogénations en phase homogène avec du cobalt-hydrocarbonyle H Co $(CO)_4$, ainsi que l'ont montré des auteurs américains. On peut cependant considérer que l'hydrocarbonyle est en équilibre avec le cobalt-octocarbonyle :

```
CO↘      CO       ↙CO
CO→ Co<      >Co←CO
CO↗      CO       ↖CO
```

et avec le cobalt-tricarbonyle Co_4 $(CO)_{12}$ pour lesquels on a démontré par analyse infrarouge l'existence de ponts CO entre atomes de cobalt.

M. Dowden. — S'il est vrai que le cobalt-hydrocarbonyle existe en équilibre avec le cobalt octocarbonyle, et si l'on a supposé des mécanismes avec l'ion carbonium et des radicaux libres pour des réactions d'hydrogénation et les synthèses oxo, on ne voit cependant pas bien comment la molécule d'hydrogène réagirait avec $Co_2(CO)_8$.

Ma suggestion concerne essentiellement cette dernière réaction et essaie de la relier aux modèles d'activité que j'ai décrits.

(*) En français dans le texte de l'intervention anglaise.

---

3. Exposé de M. ROBERT.

Nous allons montrer certaines propriétés de surface des alumines anhydres, comme la recombinaison superficielle de l'eau à haute température et l'adsorption rémanente des alcools aux températures moyennes, ainsi que l'influence de la constitution chimique des surfaces d'oxydes à grande surface spécifique sur leur formule stoechiométrique.

1. *Recombinaison de l'eau à haute température.*

Des échantillons d'un trihydrate d'alumine ont été portés à diverses températures (de 400 à 1000° C) pendant 24 heures dans le four électrique d'une thermobalance. En laissant refroidir ces alumines dans le four en présence d'air, on note une reprise

graduelle de poids des échantillons, comme l'indique la figure 1. Il ne s'agit évidemment pas d'une adsorption physique de la vapeur d'eau, mais d'une recombinaison superficielle. Si l'on réchauffe les alumines, on reperd cette eau selon la même courbe ; la quantité d'eau fixée est donc déterminée à chaque température selon un équilibre thermodynamique. La quantité d'eau ainsi reprise à 200° C est de l'ordre de 0,8 % pour une alumine « 465° » (c'est-à-dire traitée thermiquement à 465° C) et de 0,4 % pour une alumine « 800° », ces valeurs étant dans le rapport des surfaces spécifiques.

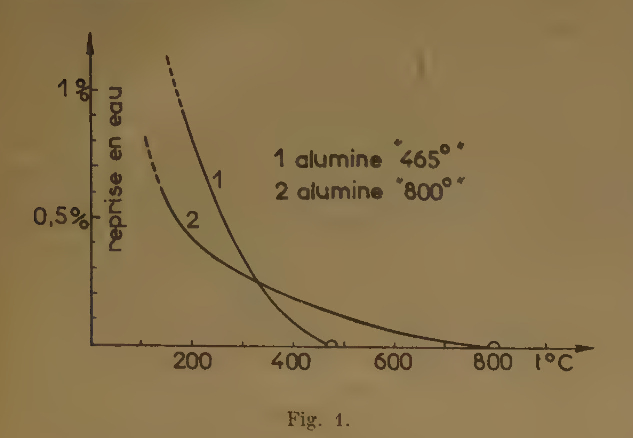


Fig. 1.

Pour expliquer cette recombinaison équilibrée de la vapeur d'eau à haute température, on peut admettre que certaines liaisons Al-O-Al de la surface réagissent avec H_2O selon le processus indiqué schématiquement sur la figure 2. A 200° C, le nombre

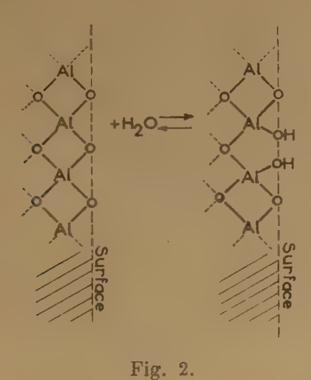


Fig. 2.

de ces liaisons ayant réagi dans les conditions de tension de vapeur d'eau utilisées (air ambiant) est de $1,4.10^{18}/m^2$. Chaque « site » occupe donc une surface moyenne de 70 Å et se trouve à 8 $Å^2$ environ de ses voisins.

Il faut noter d'autre part l'influence de cette reprise en eau sur la valeur de la surface spécifique de l'alumine. En effet, l'alumine « 465° » présente une surface spécifique de 197 m^2/g après son refroidissement à l'air et donc avec reprise en eau, tandis que cette même alumine, refroidie à partir de 465° sans contact avec l'air, a une surface spécifique de 180 m^2/g. La recombinaison superficielle de l'eau amène une augmentation de la surface. Il apparaît donc que la surface spécifique *in vivo* des alumines anhydres peut dépendre des conditions de température (il s'agit évidemment des températures inférieures à celles du traitement thermique lors de leur préparation) et de tension de vapeur d'eau auxquelles elles sont soumises.

2. *Adsorption rémanente des vapeurs d'alcool.*

Lors de l'étude des isothermes d'adsorption à 70° C des vapeurs d'alcool éthylique sur ces alumines, on trouve une adsorption rémanente, c'est-à-dire une retenue d'alcool en fin d'isotherme de désorption, où l'on se trouve sous le vide de la pompe à diffusion de mercure.

Ce phénomène a été décrit à propos de l'eau sur l'alumine (D. Papee), de l'ammoniac sur les argiles activées (Escard) et de différentes vapeurs (alcool, acétone...), sur divers oxydes métalliques (Schreiner et Kemball). D'autre part, Loeser, Harkins et Twiss ont observé une adsorption très importante pour de faibles pressions partielles d'alcool isopropylique sur les oxydes de fer. Ils ont attribué cette anomalie d'adsorption à un changement de phase dans le film adsorbé. Il nous semble que ce phénomène soit lié plutôt à une adsorption chimique de la vapeur d'alcool sur la surface de l'alumine (ou des oxydes).

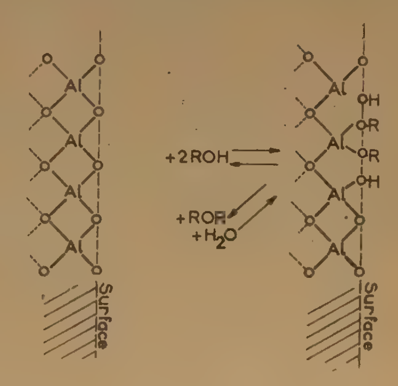


Fig. 3.

Le mécanisme de cette adsorption chimique serait le même que celui de l'eau (fig. 3). Mais, dans le cas de l'alcool, la recombinaison des radicaux RO^- et

HO^- peut se faire en redonnant l'alcool ou en donnant l'éther oxyde qui d'ailleurs est le produit de la réaction de l'alumine sur l'alcool aux températures relativement basses (180° à 250°). L'analyse au spectromètre de masse des gaz obtenus en désorbant à 100° sous vide l'alcool adsorbé chimiquement lors des isothermes d'adsorption à 70°, montre la présence d'éther oxyde (1 %) à côté de l'alcool éthylique. Une même expérience faite après contact à 20° C d'un mélange équimoléculaire d'alcool éthylique et d'alcool méthylique, montre la formation, lors de la désorption à 100° C, des produits de combinaison obtenus sur l'alumine, des éthers éthylique et méthylique ainsi que de l'éther mixte.

Il semble donc que la propriété interfaciale des alumines catalytiques vis-à-vis de l'eau et des alcools permette de donner des indications sur la structure superficielle des alumines et d'autres oxydes.

Ces liaisons Al-O-Al particulièrement réactives pourraient être considérées comme les « centres actifs » des alumines catalyseurs. La déshydratation catalytique de l'alcool éthylique en éthylène à haute température pourrait ainsi avoir lieu par l'intermédiaire de cette adsorption dissociante de l'alcool, la formation de l'éther-oxyde constituant l'étape intermédiaire de la formation de l'éthylène, comme JUNGERS, BALACÉANU et LIMIDO l'ont montré.

3. *Formules stœchiométriques des oxydes à grandes surfaces.*

Un oxyde métallique MO, à grande surface spécifique, possède une interface qui peut être formée d'une couche d'ions oxygène provoquant un déséquilibre stœchiométrique. Le calcul montre, en supposant un encombrement superficiel pour ces ions oxygène de l'ordre de 10 à 20 Å², que l'oxyde MO d'un poids moléculaire de 60 par exemple et d'une surface spécifique de 200 m²/g, fournirait à l'analyse chimique une formule $MO_{1.1}$ ou $M_{0.9}O$. Le défaut relatif en atomes métalliques n'est pas imputable dans ces conditions à des lacunes de cations dans le réseau cristallin de l'oxyde.

DISCUSSION

M. Boutillon. — 1. Quel était l'hydrate d'alumine de départ ?
2. Quel processus exact a suivi l'alumine qui, après reprise de 0,8 % d'eau, avait une surface de 197 m² au lieu de 166 m², quelle était la pression partielle de vapeur d'eau ? Dans le cas où cette alumine aurait repris plus de 0,8 % d'eau à la température ordinaire, puis été réchauffée à 200°, cette augmentation de surface ne pourrait-elle être attribuée à la formation de bayerite qui, déshydratée de nouveau à 200°, aurait une surface spécifique plus importante que le produit chauffé à 465°.

M. Robert. — Le trihydrate d'alumine de départ était de l'hydrargillite. L'alumine portée à haute température pendant 24 heures a été refroidie dans le four lui-même en présence de l'air ambiant. Je ne pense pas que ce soit la bayerite, ayant pu éventuellement se former pendant ce refroidissement à l'air, qui pourrait provoquer l'augmentation de surface spécifique en se redéshydratant, parce que l'alumine refroidie à l'air n'a plus subi ensuite que le traitement à 110° C sous vide, en vue de la mesure de sa surface spécifique.

TABLE DES MATIÈRES

TOME 51. — 1954

Alsop (B. C.) et Dowden (D. A.). — L'activité et les caractéristiques physiques de certains catalyseurs de déshydrogénation et de déshydratation ... 678
Amiel (J.), Rodier (Mme G.) et Rodier (M. G.). — Remarques sur l'étude magnétique de systèmes dispersés ... 719
Anta (Mme M. C.) et Lefort (M.). — Décomposition de l'eau par les rayons α du polonium ... 29
Anta (Mme M. C.) et Haïssinsky (M.). — Sur la réduction des sels cériques par les rayons α du polonium préparé par dépôt anodique ... 33
Anta (Mme M. C.). — Action inhibitrice des ions Cl sur la formation de l'eau oxygénée par les rayons α du polonium ... 401
Ayant (Y.). — Voir *Grivet (P.)* ... D 89
Bacon (G. E.). — Etudes de structures moléculaires par diffraction des neutrons ... D 65
Bagno (Mlle O.) et Longuet-Escard (Mme J.). — Croissance cristalline irréversible. Facteurs physico-chimiques intervenant dans l'évolution des microcristaux d'hydroxyde de nickel ... 434
Barriol (J.) et Régnier (J.). — Polarisation atomique et moment des liaisons OH et ClH ... 9
Barriol (J.), Chapelle (J.) et Taurel (Mlle L.). — Etude de la diffusion Rayleigh par les cristaux anisotropes ... 331
Bassompierre (A.). — Voir *Grivet (P.)* ... D 89
Bassompierre (A.). — Evaluation d'intégrales relatives à la structure électronique de HCN ... 614
Benoît (H.). — Voir *Daune (M.)* ... 233
Bernanose (A.) et Marquet (G.). — Electroluminescence du carbazole par les champs électriques alternatifs ; caractérisation de l'électrophotoluminescence organique ... 255
Bernanose (A.), Comte (M.) et Vouaux (P.). — Stabilisation de la phosphorescence des adsorbats organiques fluorescents . 400
Bernanose (A.) et Michon (Mlle F.). — Electroluminescence organique et phosphorescence ... 622
Bernas (Mme A.). — Voir *Fiquet (Mlle F.)* ... 47
Berthier (G.). — Calcul des probabilités de transition relatives aux spectres électroniques des hydrocarbures non saturés 137
Berthier (G.). — Configurations électroniques incomplètes. I. La méthode du champ moléculaire self-consistent et l'étude des états à couches incomplètes ... 363
Block (J.). — Voir *Schwab (G. M.)* ... 664
Boer (N. H. de). — Voir *Schuit (G. C. A.)* ... 482
Bonhoeffer (K. F.). — Modèles physico-chimiques de l'excitation nerveuse ... 521
Boreskov (G. K.). — Activité catalytique des métaux en rapport avec la réaction d'oxydation de l'hydrogène ... 759
Bourgoin (D.) et Joly (M.). — Quelques particularités des équilibres de phases du système gélatine-gomme arabique-eau 184
Brauman (P.). — Voir *Mantin (Mme L.)* ... 648
Brion (Mlle H.). — Voir *Daudel (R.)* ... 74
Brion (Mlle H.), Daudel (R.) et Odiot (Mlle S.). — Théorie de la localisabilité des corpuscules. II. Niveaux électroniques des atomes et énergies associées aux loges ... 358
Brion (Mlle H.), Daudel (R.) et Odiot (Mlle S.). — Théorie de la localisabilité des corpuscules. IV. Emploi de la notion de loge dans l'étude des liaisons chimiques ... 554
Broeder (J. J.). — Voir *Heukelom (W.)* ... 474
Buu-Hoï (N. P.). — Voir *Chalvet (O.)* ... 549
Caen (Mme G.). — Quelques mesures sur la chimiluminescence du « rimifon » ... 60
Carteret (Mlle Y.). — Préparation de gels de silice de différentes textures ... 625
Carton (G.) et Turkevich (J.). — Altération de structure de la surface d'un catalyseur et activité catalytique d'un catalyseur de platine ... 516
Cauchois (Mlle Y.). — Spectres et liaison chimique ... D 76
Chalvet (O.), Daudel (R.), Pagès (M.), Roux (M.), Buu-Hoï (N. P.) et Royer (R.). — Etude théorique et expérimentale des relations entre le pouvoir cancérigène et les propriétés physico-chimiques des dérivés méthylés des benzacridines angulaires. I. Répartition des charges, force basique et pouvoir cancérigène ... 549
Chanu (J.). — Potentiels de thermodiffusion dans les électrolytes. Potentiels initiaux de thermodiffusion ... 390
Chapelle (J.). — Voir *Barriol (J.)* ... 331
Chapiro (A.). — Etude de la radiolyse des solutions diluées de diphénylpicrylhydrazyle (DPPH) dans les solvants organiques. II. La répartition spatiale des radicaux libres primaires ... 165
Château (H.). — Voir *Pouradier (J.)* ... 375
Château (H.) — Déterminations précises des potentiels de références donnés par les électrodes au calomel entre 5 et 70° C 590
Coche (A.). — Voir *Haïssinsky (M.)* ... 582
Cohn (Mme C.). — Voir *Duclaux (J.)* ... 345
Combot (S.) et Hamdiken (F.). — Contribution à l'étude de la dispersion protégée du chromate d'argent par la gélatine 18
Comte (M.). — Voir *Bernanose (A.)* ... 400
Cordier (Mlle S.). — Voir *Salvinien (J.)* ... 101
Corval (Mme M.) et Viallard (M. R.). — Observations sur la réaction de réduction catalysée de l'oxyde de carbone par l'hydrogène ... 619
Cottin (M.). — Voir *Vermeil (Mme C.)* ... 24
Cottin (M.). — Oxydation des phosphites par les rayons α du polonium ... 404

Cunningham (R. E.). — Voir *Gwathmey (A. T.)* 497
Danon (J.) et Zamith (A. A. L.). — Interprétation statistique de l'isotherme de Freundlich dans le domaine des très faibles concentrations 260
Daudel (R.). Odiot (S.) et Brion (Mlle H.). — Théorie de la localisabilité des corpuscules. I. La notion de loge et la signification géométrique de la notion de couche dans le cortège électronique des atomes 74
Daudel (R.). — Voir *Brion (Mlle H.)* 358
Daudel (R.). — Voir *Odiot (Mlle S.)* 361
Daudel (R.). — Voir *Chalvet (O.)* 549
Daudel (R.). — Voir *Brion (Mlle H.)* 554
Daune (M.) et Benoît (H.). — Etude de l'effet de la polydispersité et de la concentration sur la diffusion de translation .. 233
Defay (R.). — Calcul de la tension superficielle en dehors de l'équilibre 299
Derry (R.), Garner (W. E.) et Gray (T. J.). — Variations par adsorption d'oxygène de la semiconductivité de films minces d'oxyde cuivreux 670
Dewald (J. F.) et Lepoutre (G.). — Propriétés thermoélectriques des solutions de métaux alcalins dans l'ammoniac liquide 282
D'Or (L.) et Orzéchowski (A.). — Analyse de la surface d'un catalyseur mixte par mesures d'adsorption 467
Dorgelo (G.). — Voir *Sachtler (W. M. H.)* 494
Dowden (D. A.). — Voir *Alsop (B. C.)* 678
Dubois (J. E.). — Voir *Maroni (P.)* 402
Duclaux (J.). — Théorie des gaz réels. XVIII. La loi d'action de masse 27
Duclaux (J.). — Théorie des gaz. XIX. Liquéfaction. Constitution des liquides et des solutions 320
Duclaux (J.) et Cohn (Mme C.). — Recherches sur l'osmose. I 345
Durup (J.). — Dégradation radiochimique des hauts polymères. I. Etude théorique de la variation des poids moléculaires moyens en nombre, en poids, viscosimétrique et du type z. Mesure du nombre de coupures des chaînes 64
Drisch (N.), Rodet (P.), Trillat (J. J.) et Legrand (C.). — Orientations sélectives dans les films de viscose 217
Ecollan (J. F.). — Voir *Mathieu (J. P.)* 250
Ecollan (Mme M.). — Voir *Mathieu (J. P.)* 250
El Guebely (M. A.) et Haïssinsky (M.). — Recherches électroniques sur le ruthénium par la méthode des indicateurs radioactifs 290
El Komoss (S. G.). — Voir *Nikitine (S.)* 129
Escard (J.). — Evolution de la surface et de la porosité des argiles montmorillonites au cours de leur activation acide et de leur déshydratation. Influence de la nature des cations échangeables 638
Etienne (A.) et Uebersfeld (J.). — Résonance paramagnétique des houilles 328
Eyraud (C.) et Goton (R.). — Etude cinétique de la dissociation thermique d'hydrates d'alumine 430
Fava (A.) et Pajaro (G.). — Cinétique de l'échange isotopique thiosulfate-trithionate 594
Favini (G.). — Voir *Simonetta (M.)* 108
Fiquet (Mlle F.) et Bernas (Mme A.). — Sur la nature des produits primaires de radiolyse de l'eau 47
François-Rosetti (Mme J.) et Imelik (B.). — Etude de la structure et de la texture des carbonates basiques de nickel ... 451
Fréjacques (C.). — Sur la cinétique anormale des réactions du bioxyde d'azote 78
Gabillard (R.). — Voir *Grivet (P.)* .... D 89
Gallais (F.) et Voigt (D.). — Etude magnétooptique comparée (effet Faraday) des cyanures et isocyanures alcoyliques et de l'acide cyanhydrique 56
Garner (W. E.). — Voir *Derry (R.)* 670
Gavoret (Mme). — Substitution compétitive du benzène et de ses dérivés 404
Germain (J. E.). — Catalyse. Relation entre l'énergie d'activation vraie et l'énergie d'activation empirique dans la chimisorption et la catalyse hétérogène 263
Germain (J. E.). — Structure électronique et activité catalytique des solides. Quelques conséquences de la théorie de l'adsorption activée sur les catalyseurs semi-conducteurs 691
Ghosh-Mazumdar (A. S.) et Haïssinsky (M.). — Dépôt de bismuth en solution de 10^{-3} à 10^{-10} N sur une cathode de mercure 296
Gibert (R.). — Sur la cinétique de l'hydratation de l'acétaldéhyde 372
Goton (R.). — Voir *Eyraud (C.)* 430
Gray (T. J.). — Voir *Derry (R.)* 670
Grivet (P.), Gabillard (R.), Ayant (Y.) et Bassompierre (A.). — Résonance magnétique et quadripolaire nucléaire .... D 89
Guastalla (J.). — Contribution à l'étude du mouillage. II. Technique tensiométrique 583
Guinand (Mlle S.) et Tonnelat (J.). — Sur l'étude expérimentale des solutions macromoléculaires par la diffusion de la lumière. II. Description et étalonnage d'un turbimètre 276
Guinand (Mlle S.) et Tonnelat (J.). — Sur l'étude expérimentale des solutions macromoléculaires par la diffusion de la lumière. III. La mesure expérimentale du rapport de Rayleigh. Application au benzène 540
Gwathmey (A. T.) et Cunningham (R. E.). — Influence d'atomes étrangers sur les propriétés catalytiques et la structure superficielle de certaines faces d'un monocristal de cuivre 497
Haïssinsky (M.). — Voir *Anta (Mme M. C.)* 33
Haïssinsky (M.). — Voir *El Guebely (M. A.)* 290
Haïssinsky (M.). — Voir *Ghosh-Mazumdar (A. S.)* 296
Haïssinsky (M.). — Voir *Tuck (D. G.)* 578
Haïssinsky (M.) et Coche (A.). — Réductions anodiques par électrolyse par étincelle. I. Observations qualitatives 582
Hamdiken (F.). — Voir *Combet (S.)* 18
Hee (Mme A.) et Keller (P.). — Méthode de mesures chimique et physique basée sur la répartition des désintégrations radioactives 178
Heukelom (W.), Broeder (J. J.) et van Reijen (L. L.). — Structure et texture des catalyseurs nickel sur silice d'après les propriétés ferromagnétiques 474

Heukelom (W.) et van Reijen (L. L.). — Propriétés diélectriques de quelques liquides polaires adsorbés sur le gel de silice. Séparation des influences géométriques et physiques 632
Imelik (B.). — Voir *François-Rosetti (Mme J.)* 451
Imelik (B.). — Voir *Trambouze (P.)* 505
Imelik (B.), Mathieu (M. V.), Prettre (M.) et Teichner (S.). — Préparation et propriétés d'alumines amorphes 651
Jabrova (G. M.). — La microchimie de la surface du catalyseur et son influence sur l'activité catalytique 769
Jaffe (J.). — Etude des films monomoléculaires de hauts polymères 243
Joly (M.). — Voir *Bourgoin (D.)* 184
Kadomtzeff (Mlle I.). — Le problème de la séparation des éléments de transition sur un échangeur cationique, et le phénomène de queue, au cours de l'élution. I. Cas du Ni-Co 197
Keller (P.). — Voir *Hee (Mme A.)* 178
Klevens (H. B.) et Raison (M.). — Association dans les perfluoroacides. III. Etude des tensions superficielles 1
Knaap (W. van der). — Voir *Sachtler (W. M. H.)* 494
Kozyrev (B. M.). — La résonance magnétique .... D 104
Leach (S.). — Le spectre d'émission du benzène 557
Lederer (E.). — Détermination des structures moléculaires de substances organiques naturelles .... D 119
Lefort (M.). — Voir *Anta (Mme M. C.)* 29
Lefort (M.). — Radiochimie des solutions aqueuses. Remarques particulières à l'action des rayons α 351
Le Goff (P.). — Théorie des réacteurs hétérogènes en régime dynamique de Knudsen 312
Le Goff (P.). — Influence des paramètres géométriques de la texture des catalyseurs sur la vitesse des réactions 729
Legrand (C.). — Voir *Drisch (N.)* 217
Lepoutre (G.). — Voir *Dewald (J. F.)* 282
Lewartowicz (I. E.). — Sur le mécanisme de l'oxydation et de la réduction électrolytique dans quelques systèmes réversibles 267
Lochet (R.). — Voir *Rousset (A.)* 13
Longuet-Escard (Mme J.). — Voir *Méring (J.)* 416
Longuet-Escard (Mme J.). — Voir *Bagno (Mlle O.)* 434
Longuet-Escard (Mme J.) et Méring (J.). — Application des méthodes quantitatives de diffraction à l'étude du phénomène de croissance cristalline dans l'hydroxyde de nickel 440
Lumbroso (H.). — Sur la grandeur des énergies de conjugaison des éthers et des thioéthers aromatiques 206
Mantin (Mme L.) et Brauman (P.). — Relation entre l'activité catalytique, le degré d'attaque acide et la nature des cations échangeables dans les montmorillonites activées 648
Marignan (R.). — Voir *Salvinien (J.)* 101
Maroni (P.) et Dubois (J. E.). — Spectrophotométrie ultraviolette : règle de calcul pour la position du maximum d'absorption dans les composés cétoniques saturés 402
Marquet (G.). — Voir *Bernanose (A.)* 255
Masse (J. L.). — Calcul par la méthode L.C.M.O. de l'effet d'un ou plusieurs méthyles sur le spectre d'un hydrocarbure conjugué 240
Mathieu (J. P.), Ecollan (Mme M.) et Ecollan (J. F.). — Spectre de diffusion et structure cristalline de l'acénaphtène 250
Mathieu (M. V.). — Voir *Trambouze (Y.)* 425
Mathieu (M. V.). — Voir *Imelik (B.)* 651
Mavridès (Mlle S.). — Etude quantitative de l'isohémagglutination des hématies du groupe A 600
Méring (J.) et Longuet-Escard (Mme J.). — Adaptation des méthodes de diffraction à l'étude de l'organisation des corps divisés 416
Méring (J.). — Voir *Longuet-Escard (Mme J.)* 440
Metzger (J.) et Ruffler (F.). — Etude du thiofène par la méthode des orbitales moléculaires. I. Hybridation des orbitales atomiques du soufre dans le thiofène 52
Michon (Mlle F.). — Voir *Bernanose (A.)* 622
Mourgues (L. de). — Voir *Trambouze (Y.)* 723
Mulliken (R. S.). — Forces intermoléculaires de transfert de charge 341
Natta (G.). — Corrélation entre la structure, l'activité catalytique et les constantes des équilibres d'adsorption relatives aux catalyseurs mixtes pour la synthèse du méthanol 702
Nikitine (S.) et El Komoss (S. G.). — Etude du modèle métallique à trois dimensions 129
Nikolaev (L.). — Sur la relation entre l'activité catalytique et la structure des composés complexes 752
Nikolaev (L.). — Théorie des ensembles actifs de Kobozev 777
Odiot (Mlle S.). — Voir *Daudel (R.)* 74
Odiot (Mlle S.) et Daudel (R.). — Théorie de la localisabilité des corpuscules. III. Retour sur la signification géométrique de la notion de couche 361
Odiot (Mlle S.). — Voir *Brion (Mlle H.)* 358
Odiot (Mlle S.). — Voir *Brion (Mlle H.)* 554
Orzéchowski (A.). — Voir *D'Or (L.)* 467
Owe Berg (T. G.). — Les vitesses de dissolution du fer et de l'aluminium dans les solutions aqueuses d'acide chlorhydrique. 141
Owe Berg (T. G.). — Sur la théorie de la conductivité électrolytique. II 161
Owe Berg (T. G.). — Sur la thermodynamique des processus électrochimiques 225
Owe Berg (T. G.). — La chaleur de neutralisation en solution aqueuse diluée 223
Pagès (M.). — Voir *Chalvet (O.)* 549
Pajaro (G.). — Voir *Fava (A.)* 594
Pantchenkoff (G. M.). — La nature des centres actifs des catalyseurs aluminosiliciques et la cinétique de cracking catalytique des hydrocarbures 740
Paoloni (L.). — Structure électronique et réactivité chimique des *p*-benzoquinones 385
Perrin (M.). — Voir *Trambouze (Y.)* 425
Perrin (M.). — Voir *Trambouze (Y.)* 723

Persoz (B.) et Rosano (H. L.). — Sur le degré d'association des micelles de savon 535

Pouradier (J.), Venet (Mlle A. M.) et Château (H.). — Influence de la température sur la stabilité des complexes bromo-argentiques 375

Prettre (M.). — Voir *Imelik (B.)* 651

Pullman (Mme A.). — L'interaction des configurations dans un butadiène self-consistent 188

Radhakrishna (P.). — Quelques séparations des radioéléments par l'échange ionique 354

Raison (M.). — Voir *Klevens (H. B.)* 1

Régnier (J.). — Voir *Barriol (J.)* 9

Régnier (J.). — Voir *Régnier (Mme S.)* 181

Régnier (Mme S.) et Régnier (J.). — Influence de l'hybridation et de la longueur de la liaison sur les incréments de polarisabilité 181

Van Reijen (L. L.). — Voir *Heukelom (W.)* 474

Van Reijen (L. L.). — Voir *Heukelom (W.)* 632

Reinish (Mme L.). — Comportement diélectrique de l'alcool isoamylique liquide et solide. Contribution à l'étude de quelques alcools liquides 113

Rémy (J.). — Transfert d'énergie des thiazines au pinacyanol 139

Rey (L. R.). — Propriétés physiques de l'acide désoxyribonucléique traité par le chlorure de choline 85

Rodet (P.). — Voir *Drisch (N.)* 217

Rodier (M. G.). — Voir *Amiel (J.)* 719

Rodier (Mme G.). — Voir *Amiel (J.)* 719

Rolin (M.). — Décomposition d'eau pure et de solutions de corps organiques par irradiation à la pile. I. Etude expérimentale 35

Rosano (H. L.). — Voir *Persoz (B.)* 535

Rousset (A.) et Lochet (R.). — Les constantes de Lord Rayleigh des liquides étalons : définitions et principes des méthodes expérimentales 13

Roux (M.). — Voir *Chalvet (O.)* 549

Royer (R.). — Voir *Chalvet (O.)* 549

Ruffler (F.). — Voir *Metzger (J.)* 52

Sachtler (W. M. H.), Dorgelo (G.) et van der Knapp (W.). — Structure et texture des couches métalliques de nickel obtenues par évaporation et déterminées avec l'emploi du microscope électronique et de la diffraction des électrons 494

Salvinien (J.), Marignan (R.) et Cordier (S.). — Etude de la diffusion, en milieu chimiquement homogène, du phosphate disodique marqué. Cas de la diffusion dans un gel 101

Scheibling (G.). — Voir *Wippler (C.)* 201

Schuit (G. C. A.) et Boër (N. H. de). — Structure et texture des catalyseurs nickel sur silice 482

Schulz (A. K.). — Sur le comportement dilatométrique et la réfraction de la glycérine aux états liquide, cristallin et vitreux vers les basses températures 324

Schulz (A. K.). — Sur les relations entre la dispersion de la vitesse du son, la chaleur spécifique, la densité et la conductivité thermique de la glycérine surfondue et cristallisée 531

Schwab (G. M.) et Waldschmidt (Mlle M.). — L'empoisonnement de l'hydrogénation catalysée par le nickel 461

Schwab (G. M.) et Block (J.). — L'oxydation de l'oxyde de carbone sur des semi-conducteurs 664

Serre (Mlle J.). — Recherches théoriques sur les composés acétyléniques. II. L'étude du diacétylène par la méthode du champ moléculaire self-consistent 569

Sibut-Pinote (R.). — Voir *Tsangarakis (C.)* 446

Simonetta (M.) et Favini (G.). — Cinétique et mécanisme de la substitution nucléophile dans les chloronitronaphtalènes .. 108

Stein (G.). — Etats métastables dans les systèmes biologiques irradiés 133

Taurel (Mlle L.). — Voir *Barriol (J.)* 331

Teichner (S.). — Voir *Imelik (B.)* 651

Tonnelat (J.). — Voir *Guinand (Mlle S.)* 276

Tonnelat (J.). — Voir *Guinand (Mlle S.)* 540

Torkar (K.). — Relation entre l'activité catalytique des poudres et leur perméabilité aux gaz 711

Trambouze (Y.), Tran Huu The, Perrin (M.) et Mathieu (M. V.). — Sur les renseignements apportés par l'analyse thermique différentielle dans l'étude des procédés d'obtention des catalyseurs 425

Trambouze (P.) et Imelik (B.). — Etude des catalyseurs à base de cuivre utilisés dans la synthèse des méthylchlorosilanes 505

Trambouze (Y.), Mourgues (L. de) et Perrin (M.). — Mesure des différentes formes d'acidité des gels catalytiques 723

Tran Huu The. — Voir *Trambouze (Y.)* 425

Trillat (J. J.). — Voir *Drisch (N.)* 217

Tsangarakis (C.) et Sibut-Pinote (R.). — Déshydratation de l'hydroxyde de nickel. Cinétique. Evolution de la structure et de la texture (rayons X) et adsorption 446

Tuck (D. G.) et Haïssinsky (M.). — Echanges isotopiques entre le sélénium et les ions polyséléniures et autodiffusion dans le sélénium 578

Turkevich (J.). — Voir *Carton (G.)* 716

Uebersfeld (J.). — Voir *Etienne (A.)* 528

Venet (Mlle A. M.). — Voir *Pouradier (J.)* 375

Vermeil (Mme C.) et Cottin (M.). — Réduction radiochimique de solutions ferriques désaérées en présence d'hydrocarbures et d'alcools 24

Viallard (M. R.). — Voir *Corval (Mme M.)* 619

Voigt (D.). — Voir *Gallais (F.)* 56

Vouaux (P.). — Voir *Bernanose (A.)* 100

Waldschmidt (Mlle M.). — Voir *Schwab (G. M.)* 461

Weil (L.). — Texture des catalyseurs et propriétés ferromagnétiques à très basse température 715

Wippler (C.). — Etude théorique de la diffusion de la lumière par des sols de bâtonnets orientés 122

Wippler (C.) et Scheibling (G.). — Description d'un appareil pour l'étude de la diffusion de la lumière 201

Zamith (A. A. L.). — Voir *Danon (J.)* 260

EDITIONS DU
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

I. PUBLICATIONS PÉRIODIQUES

Bulletin Analytique, 1re partie, mensuelle (Mathématiques, Astronomie, Physique, Chimie, Science de l'Ingénieur, Science de la Terre).

Abonnement annuel : France.......... 5.000 frs — Etranger.......... 6.000 frs
Abonnement aux tirages à part : France..... 875-2.750 frs — Etranger..... 1.125-3.125 frs (suivant section)

VENTE : Centre de Documentation du Centre National de la Recherche Scientifique, 16, rue Pierre-Curie, Paris (Ve). C.C.P. Paris 9131-62. Téléphone : DANton 87-20.

Journal des Recherches du Centre National de la Recherche Scientifique, publication trimestrielle.

Abonnement annuel : France.......... 1.200 frs — Etranger.......... 1.500 frs

VENTE : Laboratoires de Bellevue, 1, place Aristide-Briand, Bellevue (Seine-et-Oise).

Groupe Français des Argiles, comptes rendus annuels des réunions d'études.

Tomes I à V ronéotypés .... 250 frs (prix du tome).
Tomes VI (1954) imprimé .... 400 frs

II. PUBLICATIONS NON PÉRIODIQUES

Mlle Cauchois : *Les spectres de rayons X et la structure électronique de la matière* .... 300 frs
Francon : *Le microscope à contraste de phase et le microscope interférentiel* .... 1.000 frs
Freymann : *Spectre infra-rouge et structure moléculaire* .... 200 frs
Surugue : *Techniques générales du Laboratoire de Physique.* Tome I (1re édition épuisée ; une 2e édition est en préparation) ....
Tome II broché .... 1.800 frs
cartonné .... 2.000 frs
Tome III broché .... 2.700 frs
cartonné .... 3.000 frs
Terroine : *La synthèse protéique* .... 3.200 frs
Vacher : *Techniques physiques de microanalyse biochimique* .... 400 frs

III. COLLOQUES INTERNATIONAUX

II. Hauts polymères .... 400 frs
III. Spectres moléculaires .... 750 frs
V. Echanges isotopiques et structure moléculaire .... 700 frs
XX. La combustion du carbone .... 1.800 frs
XXXVII. Les machines à calculer et la pensée humaine .... 2.000 frs
XXXVIII. Particules fondamentales et noyaux .... 1.800 frs
XXXIX. Electrolyse .... 1.500 frs
LIII. Etudes des molécules d'eau dans les solides par les ondes électromagnétiques 1.800 frs
LIV. Rôle du cortège électronique dans les phénomènes radioactifs.......... en préparation
LVI. La chimie et la physicochimie des réactions d'hydroxycarbonylation en préparation

IV. COLLOQUES NATIONAUX

II. Atomes et molécules pour études radioélectriques .... 300 frs
XI. La structure chimique des protéines .... 500 frs
X. La chimie des hautes températures.......... en préparation

V. LES LABORATOIRES DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique .... 600 frs
Le Laboratoire souterrain de Moulis .... 230 frs

VENTE : Service des Publications du Centre National de la Recherche Scientifique, 45, rue d'Ulm, Paris (Ve). C.C.P. : Paris 9061-11. Téléphone : ODÉon 81-95.

Le Gérant : M. CHATELET.

Imprimerie Jacques et Demontrond, Besançon, France.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Reconnue d'Utilité Publique par décret du 9 Août 1937

BULLETIN D'ADHÉSION

à renvoyer au Secrétaire Général, G. EMSCHWILLER
Ecole supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris-Ve

---

Je demande mon admission au titre de Membre de la Société de Chimie Physique, avec abonnement au Journal de Chimie Physique

Nom du Demandeur : ....

Prénom : ....

Titres ou Profession : ....

....

Adresse : ....

A .... *le,* 19

MM. ....

consentent à présenter ma candidature.

Signature du demandeur : ....

Signature des parrains : ....

....